

16 13

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
DEPARTAMENTO DE QUIMICA ORGANICA



SINTESIS Y PROPIEDADES
DE
POLIBIBENZOATOS CON FASE DE CRISTAL LIQUIDO

TESIS DOCTORAL
MONICA MARTINEZ MARUGAN

INSTITUTO DE CIENCIA Y TECNOLOGIA DE POLIMEROS (CSIC)
MADRID, 1993

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
DEPARTAMENTO DE QUIMICA ORGANICA

SINTESIS Y PROPIEDADES
DE
POLIBIBENZOATOS CON FASE DE CRISTAL LIQUIDO

TESIS DOCTORAL
MONICA MARTINEZ MARUGAN

DIRECTORES: Dr. ANTONIO BELLO ANTON
Dr. JOSE MANUEL PEREÑA CONDE

INSTITUTO DE CIENCIA Y TECNOLOGIA DE POLIMEROS (CSIC)
MADRID, 1993

INDICE

INTRODUCCION.....	V
1. SINTESIS Y CARACTERIZACION DE POLIBIBENZOATOS	1
1.1 INTRODUCCION : QUIMICA DE CRISTALES LIQUIDOS	2
1.2 SINTESIS DE MONOMEROS: DIMEROS DEL TRIMETILENGLICOL	11
1.2.1 ASPECTOS GENERALES DE LA POLIMERIZACION CATIONICA POR APERTURA DE ANILLO	12
1.2.2 POLIMERIZACION CATIONICA DEL OXETANO	20
1.2.3 MECANISMO DEL MONOMERO ACTIVADO EN LA POLIMERIZACION CATIONICA DE ETHERES CICLICOS	30
1.2.4 SINTESIS Y CARACTERIZACION ESTRUCTURAL	37
1.2.4.1 Síntesis de Oxetanos	37
1.2.4.2 Síntesis de Dímeros del Trimetilenglicol	38
1.2.4.2.A. Síntesis del 3,3'-oxibis(propanol) (DTMG) ..	40
1.2.4.2.B. Síntesis del 3,3'-oxibis(2,2-dimetilpropanol) (DDMG)	44
1.2.4.2.C. Síntesis del 3,3'-oxibis(2-etil-2-metilpropanol) (DEMG)	50
1.2.4.3 Reacción de Oligomerización del 3,3-dimetiloxetano	59
1.3 SINTESIS DE POLIBIBENZOATOS	65
1.3.1 INTRODUCCION: POLICONDENSACION	65
1.3.2 METODO EXPERIMENTAL	67
1.3.3 CARACTERIZACION ESTRUCTURAL	72
1.3.3.1 Poli(p,p'-bibenzoato de 2,2-dimetiltrimetileno) (PDMTMB) y Poli(p,p'-bibenzoato de 2,2-dietiltrimetileno) (PDETMB)	72
1.3.3.2 Poli(p,p'-bibenzoato de heptametileno) (P7MB) y Poli(p,p'-bibenzoato de oxibis(trimetileno)) (PDTMB)	76
1.3.3.3 Poli(p,p'-bibenzoato de oxibis 2,2-dimetiltrimetileno)) (PDMDTMB) y Poli(p,p'-bibenzoato de oxibis(2-etil-2-metiltrimetileno)) (PEMDTMB)	80

1.4	SOLUBILIDAD. PARAMETRO DE SOLUBILIDAD	84
1.4.1	SOLUBILIDAD DE POLIMEROS	86
1.4.2	PARAMETRO DE SOLUBILIDAD	93
1.4.3	DETERMINACION DEL PARAMETRO DE SOLUBILIDAD DE LOS POLIBIBENZOATOS	94
1.4.3.1	<i>Método experimental</i>	94
1.4.3.2	<i>Resultados y discusión</i>	95
	REFERENCIAS	102
2.	TRANSICIONES DE FASE	108
2.1	INTRODUCCION	109
2.1.1	CRISTALES LIQUIDOS	113
2.1.2	POLIMEROS CRISTALES LIQUIDOS	126
2.2	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	135
2.3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	138
2.3.1	COMPORTAMIENTO DE FASE DEL POLI(p,p'-BIBENZOATO DE HEPTAMETILENO)	140
2.3.2	COMPORTAMIENTO DE FASE DEL POLI(p,p'-BIBENZOATO DE OXIBIS(TRIMETILENO))	164
2.3.3	COMPORTAMIENTO DE FASE DE LOS POLIBIBENZOATOS RAMIFICADOS	182
	REFERENCIAS	186
3.	CINETICA DE LA CRISTALIZACION ISOTERMA	189
3.1	INTRODUCCION	190
3.2	CINETICA DE LA CRISTALIZACION	194
3.3	COEFICIENTE DE TEMPERATURA EN LA CRISTALIZACION ISOTERMA	198
3.4	PARTE EXPERIMENTAL	209
3.5	RESULTADOS Y DISCUSION	212
3.5.1	POLI(p,p'-BIBENZOATO DE HEPTAMETILENO)	213
3.5.1.1	<i>Transformación desde el fundido isotropo a la mesofase 2D</i>	213
3.5.1.2	<i>Transformación desde la mesofase a la fase</i>	

	<i>crystalina tridimensional 3D</i>	220
3.5.2.	POLI (P,P'-BIBENZOATO DE OXIBIS(TRIMETILENO))	227
3.5.2.1.	<i>Transformación desde el fundido isótropo a la mesofase 2D</i>	227
REFERENCIAS	234
4.	PROPIEDADES MECANICAS Y MECANODINAMICAS	242
4.1	INTRODUCCION	243
4.2	PROPIEDADES MECANICAS: DEFORMACION POR ESTIRADO	
	UNIAXIAL	254
4.2.1	FUNDAMENTOS TEORICOS	255
4.2.1.1	<i>Diagramas esfuerzo-deformación</i>	255
4.2.1.2	<i>Esquemas de deformación de polímeros estirados</i>	265
4.2.2	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	268
4.2.2.1	<i>Estirado uniaxial</i>	268
4.2.2.2	<i>Medidas de birrefringencia</i>	270
4.2.3	RESULTADOS Y DISCUSION	272
4.2.3.1	<i>Propiedades mecánicas del poli(p,p'-bibenzoato de heptametileno)</i>	272
4.2.3.2	<i>Propiedades mecánicas del poli[p,p'-bibenzoato de oxibis(trimetileno)]</i>	287
4.2.3.3	<i>Esquemas de orientación del P7MB</i>	304
4.2.3.4	<i>Esquema de orientación del PDTMB</i>	304
4.2.3.5	<i>Orientación en polibibenzoatos</i>	308
4.3	PROPIEDADES MECANODINAMICAS	309
4.3.1	FUNDAMENTOS TEORICOS	309
4.3.2	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	315
4.3.3	RESULTADOS Y DISCUSION	318
4.3.3.1	<i>Estudio mecanodinámico del poli(p,p'-bibenzoato de heptametileno)</i>	319
4.3.3.2	<i>Estudio mecanodinámico del poli[p,p'-bibenzoato de oxibis(trimetileno)]</i>	336
REFERENCIAS	344
CONCLUSIONES	349

INTRODUCCION

El gran desarrollo que han tenido los materiales polímeros en los últimos años se ha debido en buena parte a la ingeniería molecular, que ha dado lugar a estructuras diferentes basadas en ideas impulsoras de gran simplicidad (por ejemplo, reacción en cadena de un doble enlace, reacciones de esterificación, etc.), lo que se ha traducido en un gran número de materiales diferentes con propiedades distintas. Así, en las décadas de los 40-50 se asistió a un continuo invento de estructuras nuevas, todo ello apoyado, la mayoría de las veces, en una química fácil y elemental ayudada por la simplicidad estructural de los polímeros. A esa época de desarrollo de nuevos polímeros le ha sucedido otra de laborioso análisis estructural, de formación de modelos y predicción de propiedades, y en la cual estamos. Por otro lado, a la sociedad le atraen las prestaciones de los polímeros y la economía que representa su utilización, y le exige a estos materiales todas las propiedades que puede necesitar su entorno, así por ejemplo, si antes le interesaba su utilización como materiales aislantes, ahora además los quiere conductores, y en general desea que todas las propiedades de los sólidos de bajo peso molecular se encuentren en polímeros, junto con su capacidad de formación de fibras y filmes, como ha sucedido con los polímeros cristales líquidos.

Los cristales líquidos son sustancias químicamente antiguas, de finales del siglo pasado; sólo alguna de sus aplicaciones tecnológicas relativamente recientes los ha puesto en lugar destacado. El hecho de que estos materiales tengan anisotropía espontánea es lo que ha motivado que los científicos del área de polímeros hayan pretendido y conseguido incorporarlos a la ciencia y aplicaciones de los materiales polímeros. Esto ha sido posible porque de nuevo ha intervenido en el desarrollo de estos materiales una idea de fabricación muy simple a nivel molecular.

Hace unos 20 años De Gennes sugirió la posibilidad de fabricar cristales líquidos polímeros mediante la incorporación sucesiva a la cadena principal de un polímero de un segmento rígido y otro flexible. Este esquema sencillo, que ha funcionado en la realidad, ha dado lugar a la preparación de cientos o miles de cristales líquidos polímeros. Por ello en años recientes hemos asistido a una fase de numerosas publicaciones relacionadas fundamentalmente con la síntesis de cristales líquidos polímeros y con algunas propiedades primarias de estos sistemas.

Los esquemas estructurales que se han utilizado para la descripción del estado sólido de estos materiales son los mismos que se aplican en los cristales líquidos de bajo peso molecular, es decir, se han importado sin tener en cuenta los condicionamientos que impone el carácter macromolecular. Es evidente que si, por poner un paralelismo, a los polímeros con orden tridimensional no les sirve la descripción morfológica de los cristales micromoleculares, tampoco les debe servir a los cristales líquidos polímeros. Por ello, a fin de entender y predecir las propiedades en estado sólido de estos polímeros, se necesita realizar un estudio sistemático de estos materiales y el propósito de este trabajo está dirigido a tal fin. La investigación se ha realizado en las siguientes direcciones:

- 1) Nos hemos limitado a un sólo tipo de cristales líquidos, esto es, cristales líquidos termotrópicos de cadena principal. De todas las estructuras posibles se eligió la que a priori debería de dar un orden esméctico, con un grupo rígido, el bibenzoato, que no presenta problemas de estabilidad química, evitando la presencia de grupos azo, vinilideno, etc., que pudiesen generar complicaciones estructurales a lo largo de su utilización.
- 2) Se han elegido espaciadores que le den al sistema la suficiente flexibilidad, con objeto de que los cristales líquidos tengan moderadas temperaturas de

fusión y sean solubles en disolventes normales.

- 3) Se ha realizado un estudio de la influencia de dos factores, sustituyentes y grupos oxígeno, en el espaciador del cristal líquido, sobre la naturaleza de la mesofase y su estabilidad térmica.
- 4) Se han estudiado detalladamente las propiedades termodinámicas de las fases en equilibrio, en función de la temperatura, junto con su caracterización estructural.
- 5) Se han analizado las propiedades mecánicas de los polímeros obtenidos, mediante los diagramas esfuerzo-deformación, así como la orientación producida por los procesos de estirado uniaxial, en muestras con diferentes historias térmicas y mecánicas.
- 6) Se ha realizado el estudio de sus relajaciones viscoelásticas a través de las propiedades mecanodinámicas, en polibibenzoatos tanto orientados como sin estirar.

Todo este trabajo, además de aportar algunos cristales líquidos polímeros nuevos, ha mejorado el conocimiento sobre estos sistemas, incrementando la capacidad de predicción de sus propiedades en relación con su estructura macromolecular.

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE POLIBIBENZOATOS

1.1 INTRODUCCION : QUIMICA DE CRISTALES LIQUIDOS

Las estructuras mesofásicas encontradas en los polímeros cristales líquidos (PCL's) representan un estado de orden intermedio entre los cristales tridimensionalmente ordenados y las fases desordenadas amorfas o isotropas. Los polímeros que exhiben fases de cristal líquido consisten en macromoléculas con estructuras rígidas, caracterizadas por una alta extensión de sus cadenas, lo que conduce a una ordenación axial que es típica de este tipo de materiales. Aunque esta característica de las macromoléculas tiene una importancia primordial, existen otros factores que influyen en la estabilidad del estado cristal-líquido (CL). Tal contribución debe provenir de las fuerzas atractivas intermoleculares dependientes de la orientación y de las repulsiones intermoleculares.

El estado CL de la materia está íntimamente conectado con la estructura molecular característica del material, siendo una forma molecular anisométrica rígida el requerimiento molecular básico para la aparición del estado CL. De este modo, investigaciones sistemáticas¹⁻⁴ sobre los CL's han demostrado que este estado se puede relacionar

directamente con la constitución química de las moléculas.

Los cristales líquidos polímeros (CLP's) se pueden clasificar en base a su estructura química y condiciones termodinámicas, bajo las cuales se pueden formar las mesofases. De acuerdo con la clasificación propuesta por Gray y Winsor³ para cristales líquidos convencionales, se pueden distinguir dos tipos de CLP's: anfifílicos y no-




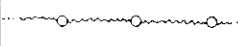
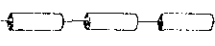

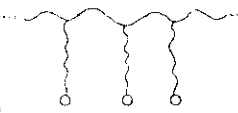
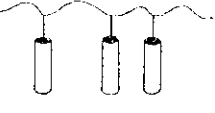
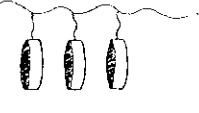
Unidad monomérica	Anfifílica	No-Anfifílica	
		Cilíndrica 	Discótica 
Polímero de cadena principal			
Polímero de cadena lateral			

Fig. 1.1. Clasificación de polímeros y monómeros cristales líquidos.

anfifílicos (Fig. 1.1)⁵. Los compuestos anfifílicos⁶ contienen grupos lipófilos e hidrófilos que confieren solubilidad en disolventes orgánicos y agua respectivamente, y se pueden dividir en anfifílicos aniónicos, catiónicos y no-iónicos. Las moléculas anfifílicas forman frecuentemente mesofases con la participación de una cantidad de agua y/o disolvente orgánico, siendo definidas como cristales líquidos liotrópicos. Por otra parte, los compuestos no-anfifílicos están constituidos por moléculas orgánicas moderadamente polares o no-polares, que exhiben una alta anisotropía geométrica como consecuencia de su forma molecular cilíndrica o tipo disco. Los compuestos no-anfifílicos forman generalmente fases cristal líquido después de fundir, siendo definidos como cristales líquidos termotrópicos. Por tanto, resulta importante resaltar que la fase CL puede ser inducida por un disolvente o por la temperatura, dependiendo de la estructura química de las moléculas consideradas.

La necesaria rigidez de los CLP's puede ser inducida por su conformación específica o por unidades rígidas específicas en las cadenas⁶. Así, por ejemplo, los ésteres del poli(ácido L-glutámico) (Fig. 1.2) presentan una conformación de α -hélice, estabilizada por enlaces de hidrógeno, y son capaces de formar disoluciones cristal-líquido. La rigidez

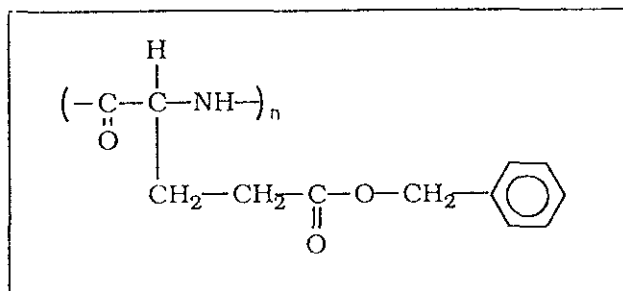


Fig. 1.2. Estructura del poli (L-glutamato de bencilo).

de las moléculas polipeptídicas inducida por la conformación helicoidal es la razón de la cristalinidad líquida de estos polímeros en disolución. Por otro lado, las poliamidas aromáticas enlazadas en *para* son polímeros liotrópicos, formando disoluciones cristal-líquido como consecuencia de una conformación inherente de cadena rígida extendida y no por la formación de una hélice. Los poliésteres lineales totalmente aromáticos son polímeros de cadena rígida, capaces de formar fases de cristal líquido. En general, estos polímeros no forman disoluciones cristal líquido debido a su pobre solubilidad.

La existencia del estado CL está siempre relacionada, como se ha descrito, con una constitución química definida de las moléculas. Asumiendo que la estructura mesógena (parte de la cadena polímera responsable de la cristalinidad líquida) de las moléculas permanece inalterable en el proceso de polimerización y que se encuentra constituyendo las unidades monoméricas del polímero, se puede suponer que la macromolécula presentará también el estado CL. A partir de este concepto y limitándonos a los materiales CL más importantes que tienen una forma molecular cilíndrica, se pueden concebir⁷ básicamente dos tipos diferentes de polímeros CL (Fig. 1.3):

- (a) Las unidades mesógenas están conectadas cabeza-cola, formando la cadena principal del polímero. Los polímeros con esta constitución química se denominan *polímeros CL de cadena principal*.
- (b) Las unidades mesógenas se encuentran acopladas como cadenas laterales a las

unidades monoméricas de la cadena polimérica. Estos polímeros se denominan *polímeros CL de cadena lateral*.

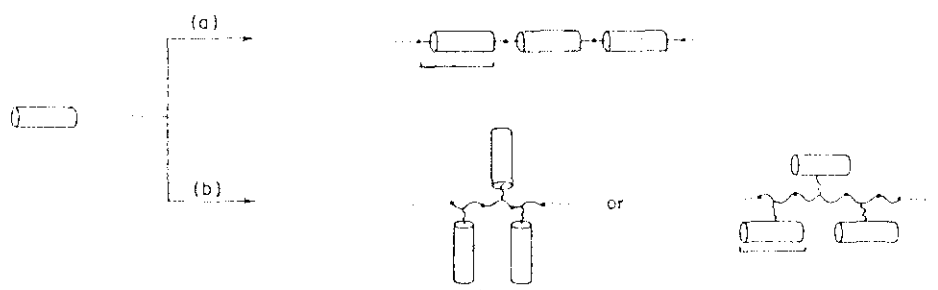


Fig. 1.3 Representación esquemática de la constitución química de los polímeros CL: (a) polímeros CL de cadena principal, (b) polímeros CL de cadena lateral.

Además, es posible realizar una diferenciación adicional importante con respecto a la estructura de la cadena principal del polímero. De este modo, se pueden considerar tres tipos diferentes de estructuras:

- (i) lineal.
- (ii) ramificada.
- (iii) polímeros entrecruzados (por ejemplo elastómeros), que son de especial interés por sus propiedades elásticas.

Debido a estas diferentes estructuras primarias de la cadena principal, se pueden realizar importantes modificaciones que dan origen a una amplia variedad de sistemas. Mientras los polímeros lineales se caracterizan esencialmente por el número de unidades monoméricas, en los sistemas ramificados y entrecruzados la forma de ramificación y su cantidad son trascendentes para las propiedades específicas del polímero.

Además de la síntesis de homopolímeros, con sólo un tipo de unidad monomérica en la cadena principal, se pueden preparar una gran variedad de copolímeros. Estos copolímeros, tienen distintas unidades mesógenas, incluyendo unidades monoméricas de ambos tipos (a) y (b) en la Fig. 1.3, o unidades monoméricas no-mesógenas junto con

unidades mesógenas.

Para la preparación de polímeros CL de cadena principal, existen básicamente dos modelos⁷ diferentes que se muestran esquemáticamente en la Fig. 1.4. Las unidades monoméricas mesógenas pueden estar directamente conectadas dentro de la cadena principal del polímero (Fig. 1.4a). El polímero resultante rígido, tipo varilla, puede ser descrito por la relación axial molecular, la cual es directamente proporcional al grado de

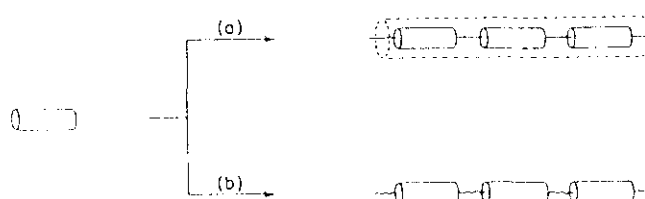


Fig. 1.4 Estructura esquemática de los polímeros CL de cadena principal: (a) Rígida, (b) Semiflexible.

polimerización. Si los grupos mesógenos están conectados por un espaciador flexible (Fig. 1.4b), la cadena principal se transforma en semiflexible. Asumiendo una longitud suficiente del espaciador, la macromolécula puede ser descrita como una cadena de varillas libremente unidas que tienen la relación axial de la unidad mesógena original. Estas dos diferentes estructuras químicas de los polímeros originan distintos comportamientos de fase, que son función del grado de polimerización. De acuerdo con la teoría de que la existencia del estado CL se explica por efectos de empaquetamiento de las moléculas anisométricas, la estabilidad de la fase CL estará determinada por la relación axial de la unidad rígida⁸. Consecuentemente, para un polímero rígido tipo varilla, tal como se muestra en la Fig. 1.4a, la estabilidad de la fase CL estará directamente determinada por el grado de polimerización, mientras que para el otro modelo, mostrado en la Fig. 1.4b, únicamente el elemento mesógeno de la cadena determinará la estabilidad de fase. En realidad, los polímeros muestran un comportamiento que se asemeja al de ambos modelos. El grado de flexibilidad de la cadena principal determina la estabilidad de fase y además, no sólo la relación axial de los grupos mesógenos, sino también su constitución química y sus sustituyentes afectan fuertemente el comportamiento de fase CL.

Los polímeros CL de cadena principal con un comportamiento termotrópico no requieren disolvente para la formación de una fase cristal líquido, sino que ésta se produce dentro de un rango definido de temperaturas. El problema del diseño de un polímero de este tipo es *reducir la temperatura de fusión con el fin de obtener la fase cristal líquido a una temperatura por debajo de la de descomposición*. Mientras que los sistemas liotrópicos se basan comúnmente en polímeros que contienen grupos amida en la cadena principal, los sistemas termotrópicos están basados generalmente en polímeros que contienen grupos éster u otros grupos enlazantes libres de enlaces de hidrógeno. Incluso sin esta asociación intercadena originada por los grupos amida, resulta necesaria una considerable interrupción del orden de la cadena principal para rebajar la cristalinidad. Por ello, los espaciadores flexibles se han utilizado extensivamente para separar los grupos mesógenos situados en la cadena principal; de modo que la flexibilidad de cadena conseguida tiene el efecto de mejorar marcadamente la solubilidad y disminuir las temperaturas de transición, en contraste con los polímeros rígidos de composición comparable.

El término *grupo mesógeno* se refiere a la parte de la cadena polímera que está compuesta de segmentos lineales, rígidos y a los átomos o grupos funcionales que los enlazan en una disposición lineal. Esta parte de la cadena polímera es la que, fundamentalmente, determina si el polímero será o no cristal líquido, dentro de qué rango tendrán lugar las temperaturas de transición para un polímero termotrópico y qué tipo de mesofase se formará.

En la Fig. 1.5 se muestra una representación esquemática de la estructura general de un polímero CL, constituido por un grupo mesógeno rígido lineal y un espaciador flexible en la cadena principal⁹. El grupo mesógeno debe consistir en, al menos, dos anillos aromáticos (o cicloalifáticos) conectados en las posiciones *para* por un enlace rígido corto, el cual mantiene la alineación lineal de los anillos. De esta manera, se forma un elemento rígido con una longitud total sustancialmente más grande que el diámetro del grupo aromático. Los grupos enlazantes utilizados en los sistemas CLP incluyen grupos imino, azo, azoxi, éster y trans-vinilo; además de un enlace directo entre anillos aromáticos, como las unidades bifenilo y terfenilo. También, el grupo mesógeno puede contener combinaciones de dos o más anillos aromáticos (o cicloalifáticos) enlazados de forma que

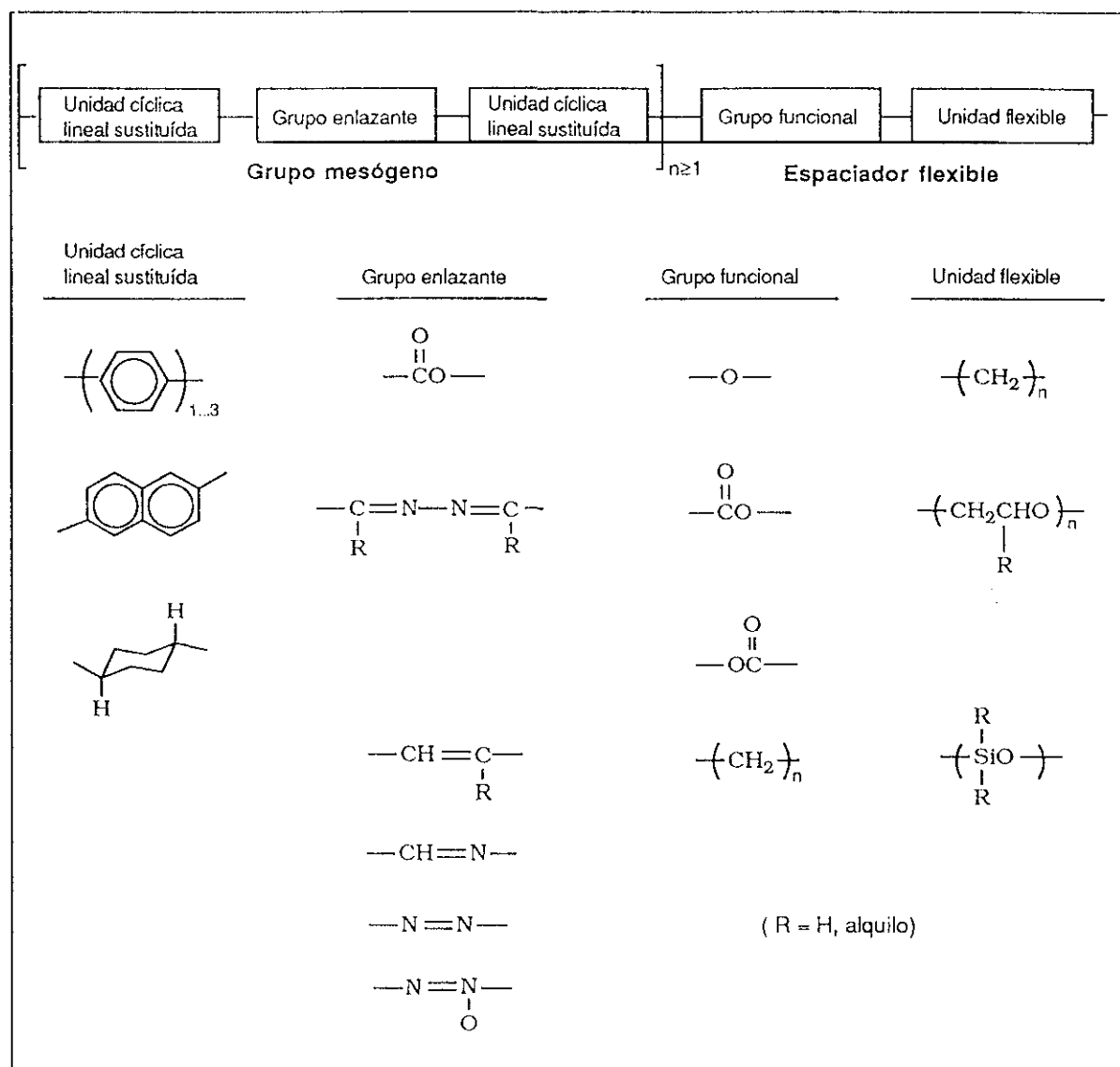


Fig. 1.5. Estructura general de los polímeros cristales líquidos de cadena principal.

se mantenga la linealidad, tales como anillos de 1,4-fenileno, 2,6-naftaleno y trans-1,4-ciclohexileno. Ober y col.⁹ han aportado una detallada colección de estructuras representativas de estas combinaciones de anillos y enlaces, así como de espaciadores flexibles, utilizadas como base para la preparación de polímeros CL termotrópicos.

La síntesis de polímeros CL de cadena principal se lleva a cabo normalmente mediante reacciones de crecimiento por etapas, tales como la policondensación o

poliadición, donde los reactivos contienen dos grupos monofuncionales⁷. Los monómeros pueden ser un compuesto mesógeno adecuadamente sustituido o una sustancia no-mesógena. Estos monómeros forman el segmento mesógeno de la cadena principal del polímero por una reacción de polimerización. Con el fin de obtener polímeros de alto peso molecular, los grupos funcionales están restringidos a aquellos que dan reacciones de alto rendimiento¹⁰. Los poliésteres son los sistemas preferidos, ya que se pueden obtener fácilmente polímeros de alto peso molecular mediante los procesos de polimerización estándar. La síntesis de estos poliésteres termotrópicos se realiza por los métodos de policondensación convencionales (Fig. 1.6): policondensación directa y transesterificación⁶. Después de la síntesis básica, los poliésteres termotrópicos sintetizados o procesados se suelen someter a una condensación adicional (postpolicondensación) para

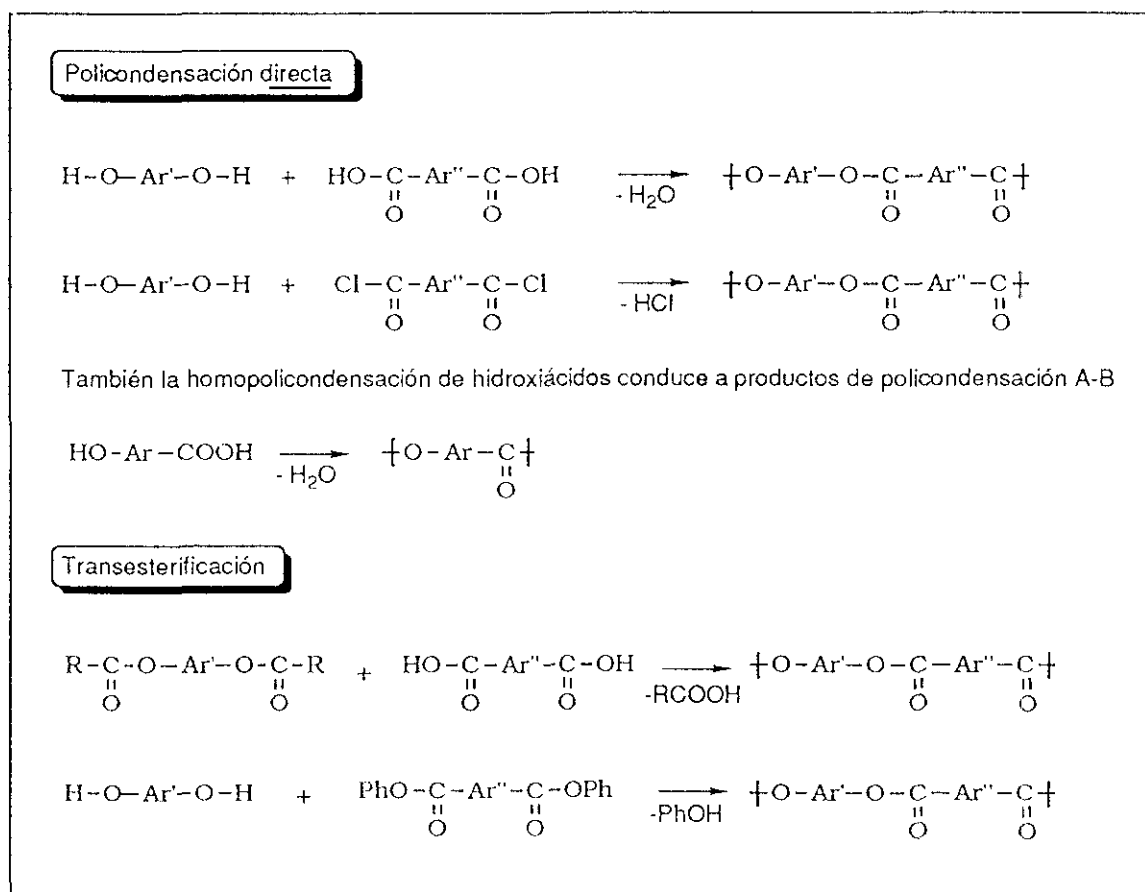


Fig.1.6. Esquemas típicos de reacciones de policondensación de varios monómeros utilizados en la síntesis de poliésteres termotrópicos rígidos.

incrementar su peso molecular. Este proceso se realiza en atmósfera inerte o a vacío mediante un aumento gradual de la temperatura hasta un nivel final de 10-30°C por debajo de la T_m inicial⁶. En este procedimiento se produce una pérdida de masa del polímero, pero se consigue un incremento instantáneo de la viscosidad intrínseca y una mejora de las propiedades del polímero.

1.2 SINTESIS DE MONOMEROS: DIMEROS DEL TRIMETILENGLICOL

Puesto que el objeto de esta investigación es el estudio de poliésteres derivados del ácido *p,p'*-bibenzoico, resulta especialmente interesante analizar la influencia que ejerce la presencia de cadenas lineales y/o ramificadas flexibles en su estructura sobre las posibles características y propiedades de cristal líquido. El aumento de la flexibilidad puede lograrse incrementando la longitud de las secuencias metilénicas, o bien sustituyendo estos grupos por otros más flexibles, tales como el grupo éter. Ello requiere la utilización, en el proceso de síntesis de los polibibenzoatos, de dioles que contengan grupos éter en su cadena. Su obtención se puede realizar por diversos métodos, tales como la eterificación de alcoholes en medio ácido^{11,12}, que produce mezclas de productos de distinto grado de polimerización, y la apertura del ciclo de éteres cíclicos en presencia de agentes de transferencia¹³. En este último tipo de reacciones compiten dos procesos: la polimerización del éter cíclico y la terminación con transferencia de actividad a otras moléculas, dependiendo la velocidad de cada uno de ellos de las condiciones experimentales, fundamentalmente de las concentraciones relativas monómero/agente de

transferencia. Este método es más adecuado que la eterificación de alcoholes en medio ácido, pues permite, como veremos posteriormente, un control efectivo del peso molecular; además en el proceso de eterificación, los dioles inferiores al 1,6-hexanodiol muestran preferencia por la condensación intramolecular para dar el correspondiente éter cíclico^{11,12}. Asimismo, la síntesis clásica de Williamson, reacción de la sal monosódica de un diol dado con el correspondiente dibromoalcano, resultó satisfactoria para la preparación de oligo(oxietilenglicoles)¹⁴ y poliéteres (en particular, triálquilenglicoles) con 4,5,6 y 10 unidades metilénicas¹⁵; sin embargo resultó infructuosa para el trimetilenglicol. Este hecho se encuentra en conexión con la descomposición del 1,3-propanodiol en su punto de ebullición¹⁶, descomposición probablemente incrementada por la inevitable presencia del álcali en la síntesis de Williamson. Recientemente, Bedells y col.¹⁷ han descrito una modificación del método original de Bömer¹⁸, reacción del α,ω -ditosilato de un diol con la sal monosódica del mismo diol, para la preparación de tri(oxialquilenos) a partir de alcanodíoles C₃-C₆. Aunque por este método se ha obtenido el trímero C₃ puro por primera vez (existe una referencia¹⁹ de un producto impuro), su rendimiento es bastante bajo (del orden $\approx 20\%$).

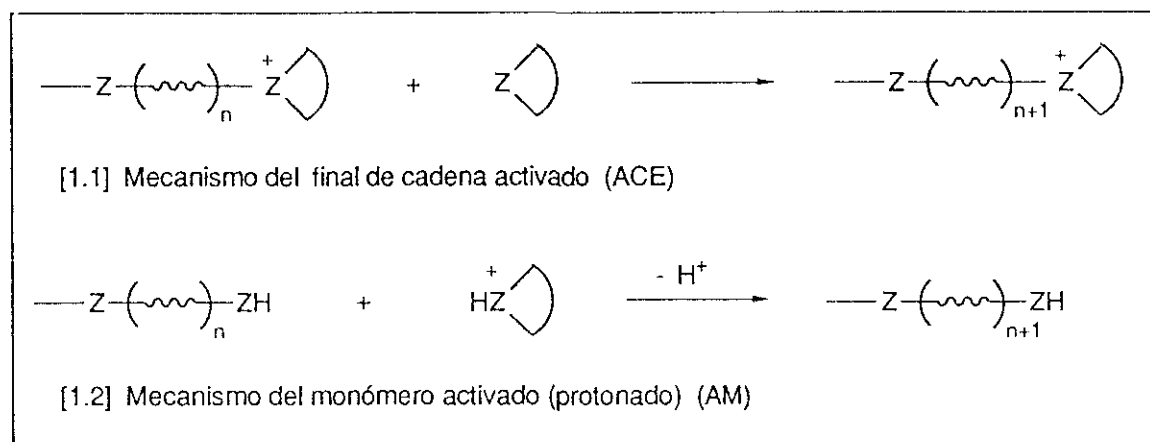
En este trabajo, la síntesis de dioles con grupos éter está dirigida hacia la obtención de oligómeros (en particular dímeros) del trimetilenglicol y derivados sustituidos, para lo cual se utilizó como método sintético la polimerización del oxetano iniciada por ácidos protónicos y en presencia del 1,3-propanodiol correspondiente como agente de transferencia.

1.2.1 ASPECTOS GENERALES DE LA POLIMERIZACION CATIONICA POR APERTURA DE ANILLO

La obtención de polímeros con heteroátomos en la cadena principal constituye desde hace tiempo un campo de gran interés en el área de la Química Macromolecular. En esta línea, el mecanismo de polimerización de heterociclos por apertura de su anillo ha recibido mucha atención en los últimos años; de modo que los estudios realizados sobre el control de las reacciones de polimerización ha hecho posible la obtención de productos "a medida". Sin embargo, todavía existen muchos problemas que permanecen sin resolver

en este campo. En realidad, la situación es mucho menos satisfactoria que en los campos de la polimerización vinílica y policondensación. Los progresos recientes en el campo de la Química Orgánica han sugerido muchas posibilidades, en especial, para la activación de monómeros y para la modificación de la reactividad de las especies propagantes; igualmente las investigaciones sobre la copolimerización han resultado de gran utilidad para el esclarecimiento de la química de polimerización por apertura de anillo.

La polimerización catiónica por apertura de anillo²⁰ procede bien por ataque nucleófilo del monómero al ión onio del final de la macromolécula en crecimiento (mecanismo [1.1], donde Z = heteroátomo), o bien por ataque nucleófilo del final de la cadena sobre el monómero cargado positivamente (por ejemplo protonado), como en el mecanismo [1.2]. Además de estos dos mecanismos generales, también puede tener lugar




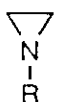

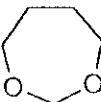

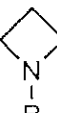

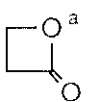
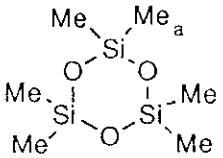
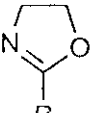
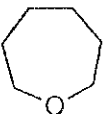
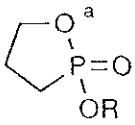


la polimerización pseudocatiónica donde en el mecanismo [1.1], en vez de un macroión en crecimiento, está presente un enlace altamente polarizado al final de la macromolécula.

La apertura del anillo en la reacción de propagación se puede describir como una reacción de sustitución nucleófila, en la cual las especies activas cargadas positivamente actúan como electrófilos y el monómero como nucleófilo. Al igual que en la Química Orgánica clásica, la reacción puede ser de tipo S_N^2 , rotura y formación simultánea de enlaces, o de tipo S_N^1 , en la cual primero se rompe el enlace C-onio con formación de un ión carbonio, que inmediatamente reacciona con el monómero. Este último mecanismo estará favorecido si la estructura del monómero es tal que el ión carbonio resultante está estabilizado y si el monómero es un nucleófilo débil. Luego, la reacción de propagación en

la polimerización catiónica involucra la rotura de un enlace carbono-onio; en contraste, en la polimerización aniónica por apertura de anillo se rompe un enlace carbono-heteroátomo. Como es bien conocido que los enlaces carbono-onio aportan mejores grupos salientes que los correspondientes enlaces carbono-heteroátomo, no es sorprendente que haya más heterociclos polimerizables por el mecanismo catiónico que por el aniónico. Así, la Tabla 1.1 muestra algunos de los heterociclos más comunes que pueden ser polimerizados catiónicamente.

Tabla 1.1
Principales heterociclos que pueden polimerizarse catiónicamente




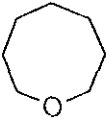


^a Estos compuestos pueden polimerizarse también aniónicamente.

La posibilidad de apertura de un monómero cíclico depende fundamentalmente de dos factores. El primero es la tensión de anillo que refleja la viabilidad termodinámica del proceso, y el segundo, de naturaleza cinética, es la presencia de catalizadores que hagan posible que el proceso de polimerización transcurra con velocidad apreciable²¹. La tensión de anillo se debe fundamentalmente a la diferencia entre los ángulos resultantes de un

solapamiento orbital normal y los encontrados como resultado de los requerimientos impuestos por el tamaño del anillo, así como a interacciones entre átomos no enlazados que puedan encontrarse próximos debido a la geometría particular de la molécula.




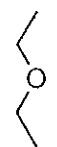

La sustitución de un grupo metileno del ciclo por un oxígeno (u otros heteroátomos) hace disminuir la tensión de anillo, habiéndose determinado²² ésta como diferencia entre las entalpías de formación calculadas y determinadas experimentalmente (Tabla 1.2). Para anillos de tres y cuatro miembros, la tensión es alta y por consiguiente, desde un punto de vista termodinámico, estos anillos son siempre polimerizables. Los monómeros con cinco o más átomos en el anillo tienen bajas tensiones de anillo y por tanto, no todos estos monómeros son polimerizables y, si lo son, presentan una temperatura techo baja, por encima de la cual la polimerización es termodinámicamente imposible. Así pues, estos resultados indican que la reactividad del oxetano (TMO) ha de ser superior a la del tetrahidrofurano (THF), considerado este último como modelo en el estudio de las polimerizaciones catiónicas de éteres cíclicos²³⁻²⁵.

Tabla 1.2
Tensiones de anillo de éteres cíclicos típicos, sin sustituir

Eter cíclico sin sustituir	Tensión de anillo (kJ/mol)	Eter cíclico sin sustituir	Tensión de anillo (kJ/mol)
oxirano (óxido de etileno) 	114	oxano (tetrahidropirano) 	5
oxetano (óxido de trimetileno) 	107	oxocano 	42
oxolano (tetrahidrofurano) 	23	7-oxabicyclo[2.2.1]heptano 	44

La tensión de anillo y las propiedades polares de anillos de cuatro miembros conteniendo oxígeno originan una suceptibilidad a la rotura térmica, así como a la reacción con una amplia variedad de reactivos electrófilos y nucleófilos. El átomo de oxígeno de los oxetanos posee una capacidad excepcionalmente electrodonadora para un éter²⁰ (Tabla

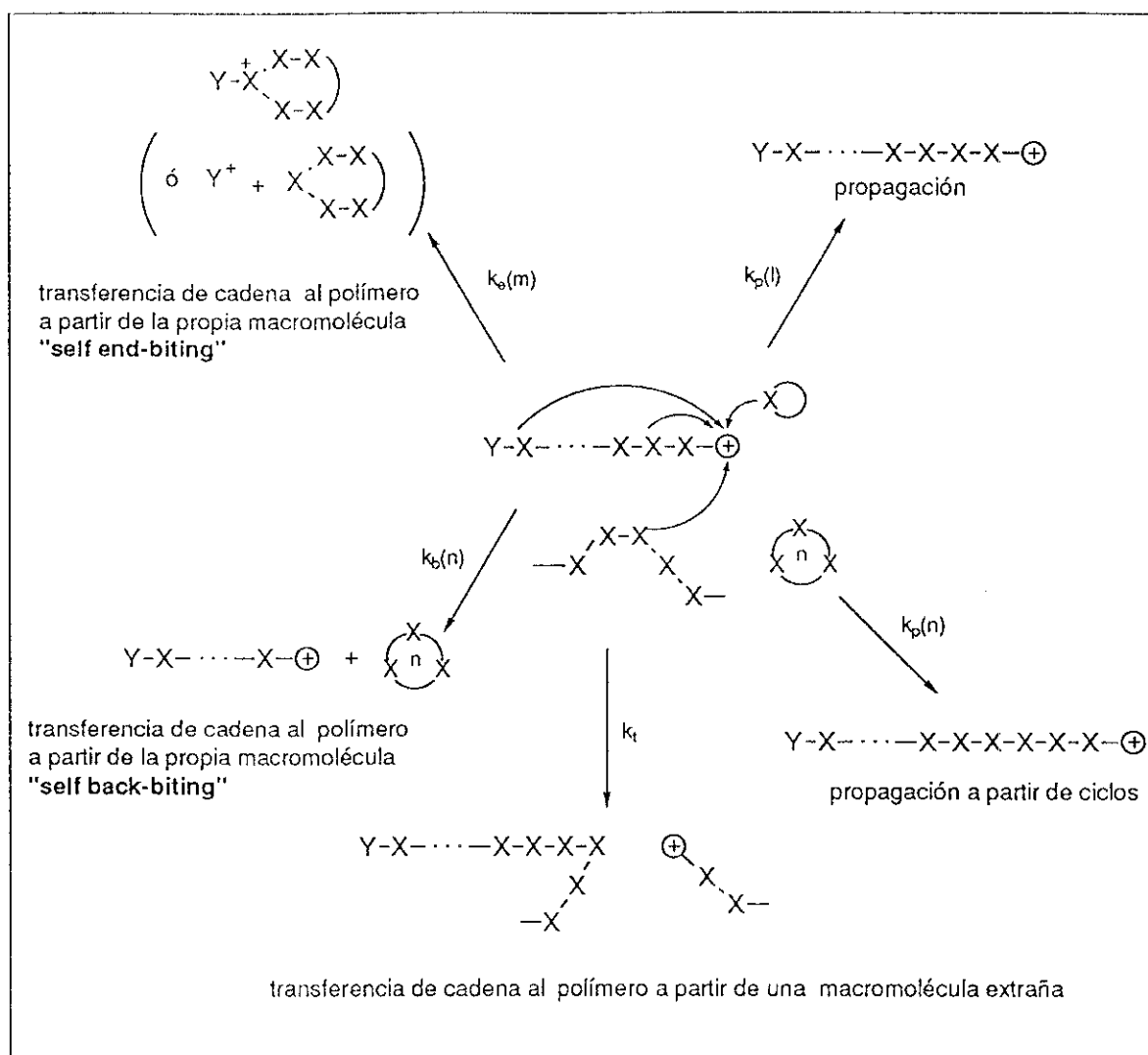
Tabla 1.3
Orden de basicidades de éteres cíclicos

		>		>		>		>	
pK_a	2.02 ^a		2.1 ^a 2.08 ^b		—		3.59 ^b		3.7 ^a
Ref.	26		26,28		—		26		27

^a A partir del δ del MeOD en IR. ^b Calorimétricamente a partir del calor mezcla con CHCl_3 .

1.3), y parece ser que se coordina con todos los aceptores electrónicos que se han investigado. Con electroaceptores relativamente débiles se observa un equilibrio, pero con aceptores fuertes la interacción es, a menudo, tan fuerte que tiene lugar una unión irreversible.

La inestabilidad del oxetano protonado se ha puesto de manifiesto por la determinación del pK_a o basicidad en fase gaseosa. La sustitución 3,3-dialquílica permite obtener²⁹ los correspondientes valores del pK_a , al reducir la basicidad (capacidad electrodonadora) y originar, por tanto, una marcada reducción de la reactividad. Este hecho se ha atribuido²⁹ a una disminución del ángulo de tensión de enlace del átomo de oxígeno, debido al efecto *Thorpe-Ingold*³⁰ en el C-3. Así, la disustitución en posición 3 da lugar a un impedimento estérico, deformando el ángulo CCC exocíclico y el endocíclico en sentido inverso. Esta variación del ángulo CCC endocíclico origina inmediatamente una variación del ángulo COC, lo que perturba las correlaciones electrónicas; de modo que la

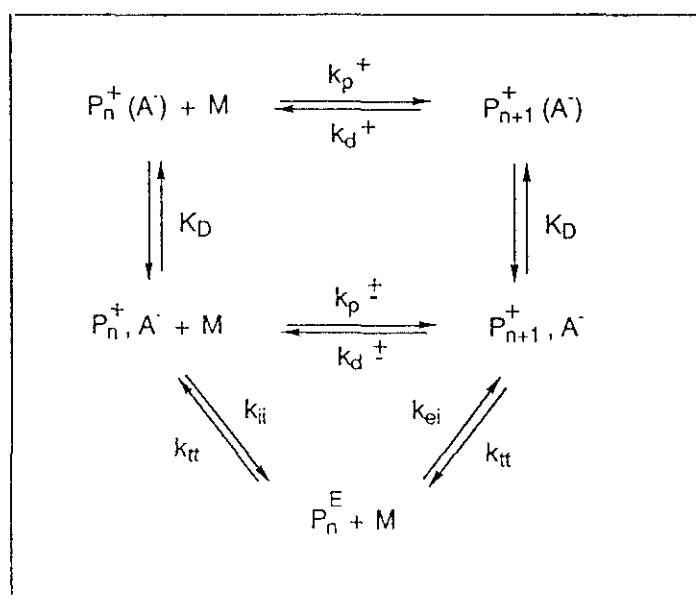


Esquema 1.1. Polimerización por apertura de anillo con formación de macrociclos.

dos reacciones depende de la concentración instantánea de monómero. De este modo, disminuyendo la concentración inicial de monómero se favorecería la formación de oligómeros cíclicos, siempre que tenga lugar el mecanismo convencional de polimerización (ACE, mecanismo [1.1]). Por el contrario, en el mecanismo del monómero activado (AM mecanismo [1.2]) la disminución de la concentración instantánea de monómero reduce la propagación de cadenas creciendo vía extremos de cadena activos (ACE), incrementando la contribución del mecanismo del monómero activado (AM) y reduciendo, por tanto, la

velocidad promedio de formación de ciclos.

En líneas generales, la polimerización por apertura de anillo está caracterizada por tres aspectos. El primero es la observación frecuente de un equilibrio de polimerización, producido por una menor polimerizabilidad de los monómeros cíclicos comparados con los monómeros vinílicos. El segundo aspecto es una marcada tendencia a formar polímeros vivos, lo cual se puede atribuir a la estabilidad de las especies propagantes. El tercer aspecto de los polímeros de cadena heteroatómica es la existencia de un equilibrio cadena-anillo (despolimerización). Asimismo, el crecimiento de cadena en la polimerización



Esquema 1.2. Etapa de propagación en la polimerización catiónica por apertura de anillo.

catiónica por apertura de anillo (Esquema 1.2) presenta las siguientes características²⁰:

- Las especies activas están fuertemente solvatadas por los constituyentes del sistema; en contraste con la polimerización vinílica, monómeros y polímeros formados son los agentes solvatantes más fuertes.
- Los macrocationes y pares-iónicos macrocatiónicos reaccionan con los monómeros con constantes de velocidad similares, es decir $K_p^+ \approx K_p^-$ (Esquema 1.2). Esto se puede explicar por la alta solvatación de las especies en crecimiento, principalmente por el monómero y unidades polímeras. El curso estereoquímico particular de la etapa de propagación, en la cual el anión no altera

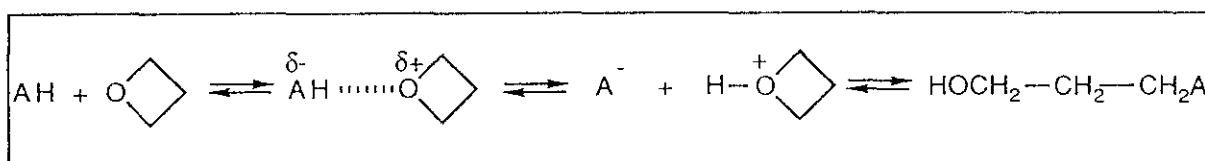
significativamente al macrocación reaccionante, debe ser también responsable de esta igualdad.

- (c) Las especies covalentes son generalmente menos reactivas que sus correspondientes especies iónicas; sin embargo, los iones onio estéricamente impedidos adicionan más lentamente los monómeros cíclicos que las especies covalentes respectivas.
- (d) El equilibrio entre especies covalentes y pares-macroiónicos ("ionización-colapso"), así como el equilibrio entre pares-macroiónicos y macrocationes ("disociación-recombinación") están principalmente gobernados por la solvatación. Así, ambos procesos (ionización y disociación) que conducen a estados más iónicos, son exotérmicos debido al incremento de la solvatación de las especies iónicas formadas.

1.2.2 POLIMERIZACION CATIONICA DEL OXETANO

Las reacciones principales que tienen lugar en la polimerización catiónica del 3,3-dialquiloxtano (**1**), iniciada por un ácido protónico AH, y con el correspondiente 2,2-dialquil-1,3-propanodiol (**4**) como agente de transferencia pueden resumirse como se muestra en el Esquema 1.3.

La iniciación de este tipo de reacciones puede tener lugar de distintas formas³¹ (Tabla 1.4), siendo la más sencilla aquella en la que el iniciador es un ácido protónico²³:



Equilibrio [1.1]

Tabla 1.4

Nomenclatura de Sistemas Iniciadores Catiónicos³¹.

Sistema Iniciador	Iniciador	Especies iniciadoras	Coiniciador	Contraión
H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	H ⁺	--	HSO ₄ ⁻
HClO ₄ (polimerización pseudo-cationica)	HClO ₄	HClO ₄	--	--
H ₂ O/BF ₃	H ₂ O	H ⁺	BF ₃	BF ₃ OH ⁻
"H ₂ O"/AlCl ₃	"H ₂ O"	H ⁺	AlCl ₃	AlCl ₃ OH ⁻
(C ₆ H ₅) ₃ C ⁺ SbCl ₆ ⁻	(C ₆ H ₅) ₃ CCl	(C ₆ H ₅) ₃ C ⁺	SbCl ₅	SbCl ₆ ⁻
t-BuCl/Et ₂ AlCl	t-BuCl	t-Bu ⁺	Et ₂ AlCl	Et ₂ AlCl ₂ ⁻
Cl ₂ /BCl ₃	Cl ₂	Cl ⁺	BCl ₃	BCl ₄ ⁻
AlBr ₃	AlBr ₃	AlBr ₂ ⁺	AlBr ₃	AlBr ₄ ⁻
AlBr ₃ ·TiCl ₄	AlBr ₃	AlBr ₂ ⁺	TiCl ₄	TiCl ₄ Br ⁻
TiCl ₄	Olefina	H ⁺ o R ⁺	TiCl ₄	TiCl ₅ ⁻
I ₂	Olefina, vinil eter	H ⁺ (?)	I ₂	I ₃ ⁻
MgCl ₂	--	?	?	?

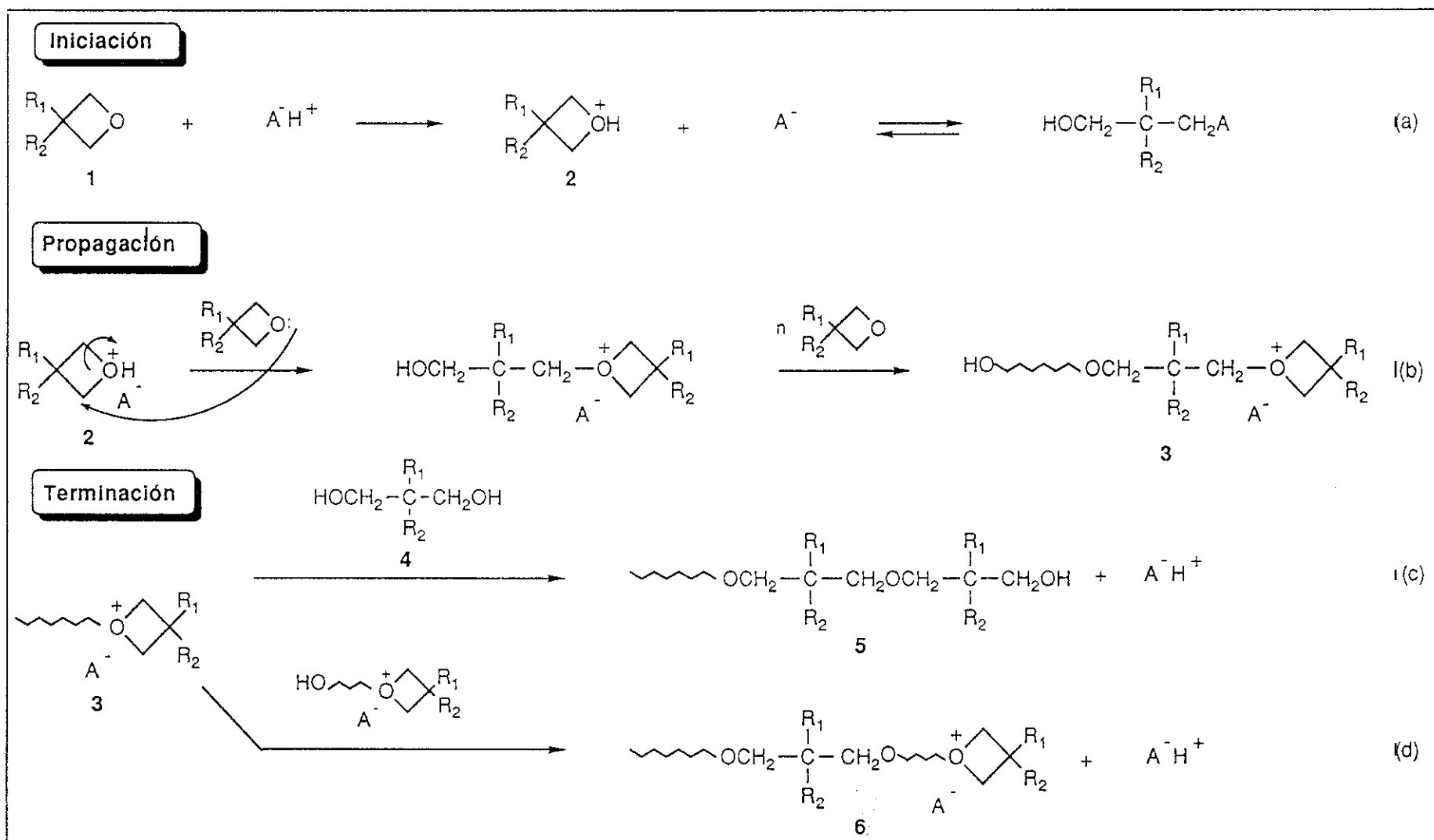
Los equilibrios estarán desplazados en uno u otro sentido, dependiendo de la basicidad del oxetano utilizado, de la polaridad del medio de reacción y del carácter nucleófilo del anión correspondiente. Así, la etapa de iniciación del oxetano (**1**) consiste en la protonación del grupo éter por acción del catalizador ácido, con formación de un ión oxonio terciario (**2**) en equilibrio con el "éster" covalente del anión (Esquema 1.3a).

La etapa de propagación transcurre mediante el ataque nucleófilo por parte del monómero (**1**) al C_α del ión oxonio cíclico (**2**) (Esquema 1.3b). El mecanismo más aceptado es el que considera que esta reacción procede predominantemente como una sustitución nucleófila tipo S_N², dando lugar a una inversión de la configuración del mencionado carbono.^{32,33}

La etapa de terminación puede tener lugar por la acción de un agente de transferencia (**4**) sobre la especie propagadora (**3**) (Esquema 1.3c), o bien por un acoplamiento entre cadenas en crecimiento (Esquema 1.3d). En este último caso, aunque la cadena puede continuar creciendo, se produce terminación en el sentido de destrucción de centros activos. La competencia entre las reacciones de propagación y terminación determinará el peso molecular de los productos resultantes.

La velocidad relativa de la homopolimerización está gobernada por tres factores: la concentración de las especies propagadoras, la reactividad de apertura del anillo de las especies en crecimiento y la reactividad nucleófila del monómero. A través de estudios cinéticos se ha encontrado que el segundo factor es más importante que el tercero.

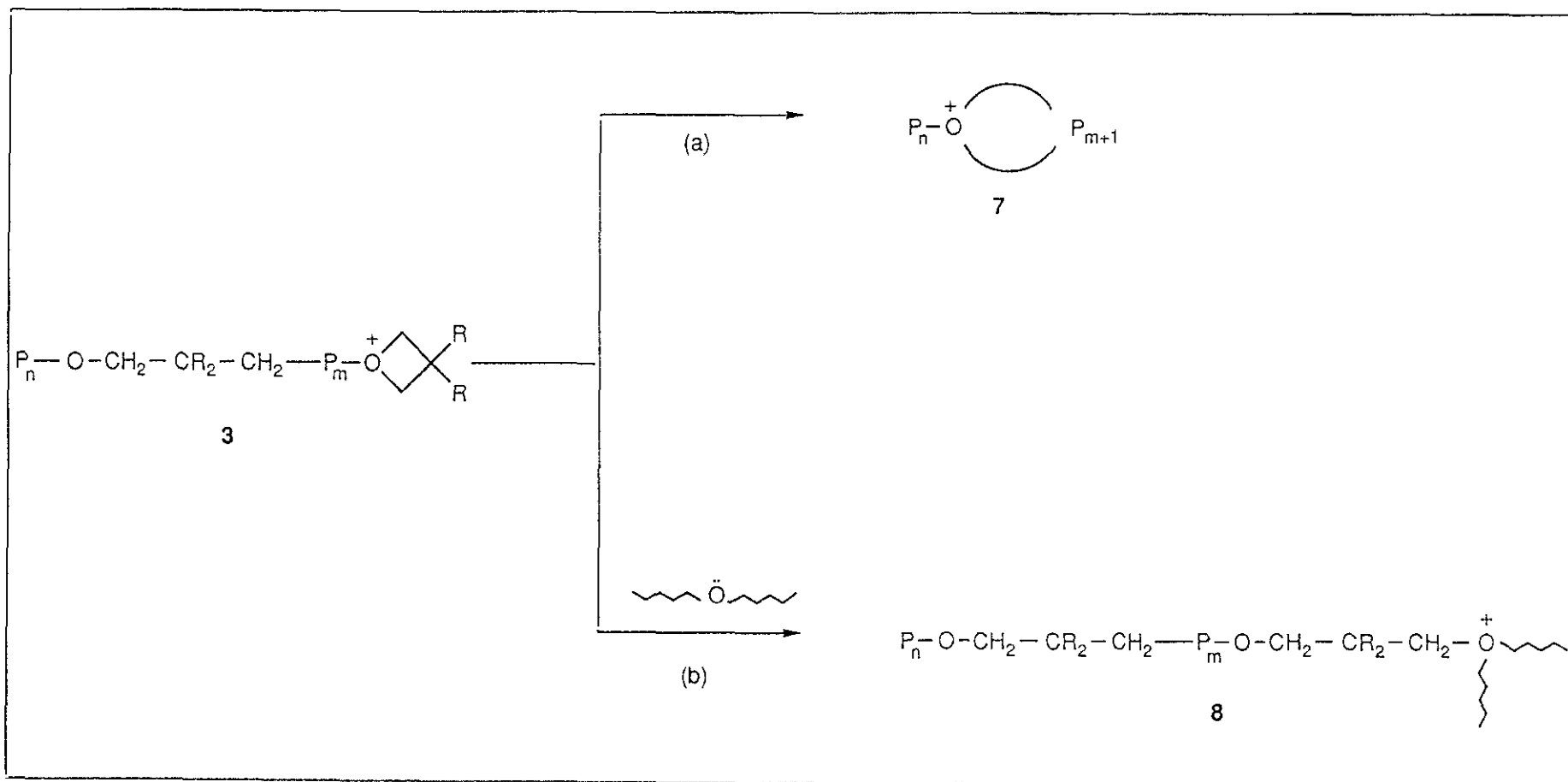
En la polimerización del oxetano existen resultados que indican que esta polimerización no se ajusta a un esquema cinético ideal, en el que la reactividad y estructura de los iones oxonio en crecimiento no se modifican con el peso molecular. La cinética de polimerización del oxetano (TMO) y del 3,3-dimetiloxetano (DMO), utilizando sales de oxonio como iniciadores, fue estudiada básicamente por Saegusa y col.³⁴ con el propósito de investigar el efecto que sobre la constante de propagación tenía la introducción de dos sustituyentes metilo en posición 3. En este estudio se encontró que la sustitución produce sorprendentemente un aumento de la velocidad de propagación. Posteriormente, Black and Worsfold³⁵ con la finalidad de explicar este comportamiento



Esquema 1.3. Reacción de polimerización del 3,3-dialquioxetano 1, catalizada por un ácido protónico y en presencia del 2,2-dialquil-1,3-propanodiol 4 como agente de transferencia.

cinético anómalo, describieron la reacción de propagación como un proceso en dos etapas: una etapa rápida que proviene de una especie propagante activa (**3**), la cual incorpora la molécula de oxetano a la cadena mediante una propagación normal (Esquema 1.3b), y otra lenta a partir de una especie *durmiente* (Esquema 1.4), la cual se origina por una reacción de transferencia intra (a) o intermolecular (b) con los grupos éter de la cadena del polímero. En el caso de transferencia intramolecular se formará un macrociclo y su extensión máxima se alcanzaría por interacción mutua entre grupos finales ("end-biting")²¹. Sin embargo, es más probable que la interacción tenga lugar con algún otro átomo de oxígeno de su propia cadena ("back-biting"), conduciendo a macromoléculas de la forma (**7**) indicada en el Esquema 1.4. Debido a la baja tensión estérica de estos macrociclos, los iones oxonio serán poco reactivos -extremos *durmientes*- y por tanto, reaccionarán lentamente con el monómero. Así, desde un punto de vista de síntesis de polímeros, la contribución de la reacción intramolecular es más crítica puesto que este proceso conduce a la formación de una fracción cíclica. Por otra parte, es de esperar que en estas reacciones de pseudoterminación la probabilidad de rotura de cadena, con la consiguiente formación de dos moléculas, una lineal y otra cíclica, sea la mitad con respecto a la formación de una molécula simple lineal. Esta suposición se basa en la existencia de un solo enlace α exocíclico frente a dos enlaces α endocíclicos. Por tanto, resulta de una importancia relevante el hecho de que la formación de oligómeros cíclicos en el caso de los oxetanos es un proceso simultáneo a la polimerización, y no procede de una reacción intermolecular con despropagación como sucede con el tetrahidrofurano³⁶.

Resultados posteriores³⁷, mediante medidas de viscosidad de las soluciones activas y terminadas del TMO y DMO han mostrado la existencia de una importante transferencia intermolecular sólo en el caso del TMO. Por el contrario, para el DMO no se detectó ningún tipo de transferencia, si bien es cierto que la formación de pequeños ciclos no puede descartarse. Estos estudios explican el hecho de que la polimerización del TMO sea más lenta que la del DMO, a pesar de que la verdadera constante de propagación sea superior en el primero. Por consiguiente, el esquema propuesto por Black & Worsfold³⁵ en el que se asume la formación de especies no tensionadas -*durmientes*-, explica la lentitud del proceso de polimerización del oxetano. Con respecto al DMO, la presencia de dos grupos metilo geminales produce un apantallamiento estérico de los grupos éter del polímero, dando lugar a una reducción de su capacidad electrodonadora; de modo que en



Esquema 1.4. Generación de especies durmientes mediante reacciones de transferencia intramolecular (a) e intermolecular (b) en la polimerización de oxetanos.

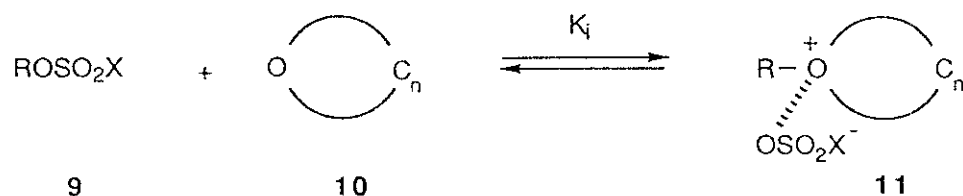
la polimerización del DMO no se detecta la transformación del ión oxonio cíclico tenso en iones oxonio lineales estables (reacciones de transferencia).

La formación selectiva de oligómeros cíclicos pequeños se ha encontrado en la polimerización de epóxidos³⁸⁻⁴⁰ y oxetanos³⁶. Así, la polimerización del oxetano iniciada por sales de trialquiloxonio ó ácidos halosulfónicos se ha investigado^{25a,41,42} ampliamente, encontrándose cantidades importantes de oligómeros cíclicos. Estas ciclaciones se dan en menor cuantía cuando la temperatura de reacción es cercana a la ambiente³⁷. Igualmente, en la polimerización catiónica del 3,3-dimetiloxetano⁴³ se han detectado oligómeros cíclicos desde el tetrámero al nonámero en concentración decreciente. El tetrámero cíclico se forma preferentemente debido a una determinada conformación de la cadena polímera. Con el fin de explicar la formación de tales oligómeros cíclicos se han postulado diversos mecanismos⁴⁴⁻⁴⁶.

La polimerización de éteres cíclicos mediante iniciadores tipo éster alquílico de superácidos⁴⁷ tiene lugar según se indica en el Esquema 1.5. Con este tipo de iniciadores, la polimerización catiónica tiene lugar a través de un centro propagante que consiste en un enlace covalente con reactividad electrófila, o bien de una mezcla de especies iónicas y covalentes. Así, el punto más importante de estas polimerizaciones es que el oxonio cíclico (**12**) está en equilibrio con el correspondiente macroéster del superácido (**13**), de una forma reversible. Las dos especies propagadoras diferentes reaccionan separadamente con el monómero, siendo las constantes de velocidades respectivas $k_p(i)$ y $k_p(e)$. El equilibrio entre estas dos especies se establece tan pronto como empieza la polimerización.

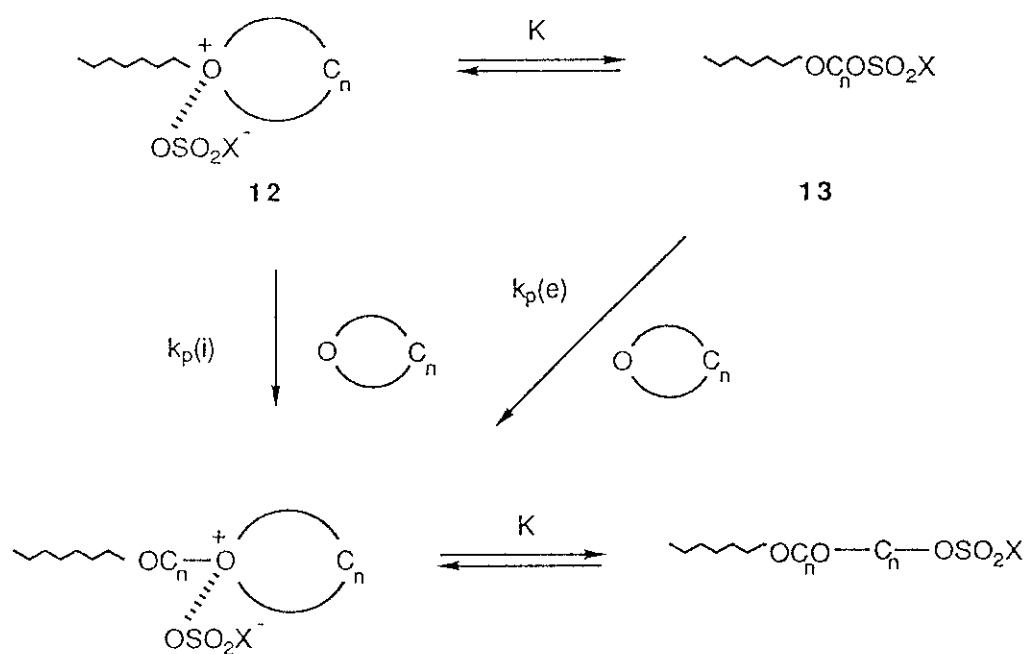
Los factores principales que afectan al equilibrio macroéster-ión oxonio son: (i) tamaño de anillo del monómero, (ii) iniciador, (iii) medio de reacción, y (iv) temperatura de reacción. De este modo en el equilibrio citado, las especies éster se encuentran más favorecidas cuando el anillo de los iones oxonio cíclicos es más tenso. En relación con el segundo factor, la naturaleza del contraión afecta a la posición de equilibrio: la fracción de especies oxonio es más alta con triflato ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Et}$) que con fluorsulfato (FSO_3Et). Estos datos son indicativos de que el anión triflato es más estable (menos nucleófilo) que el anión fluorsulfato. Por otro lado, las constantes de velocidad tienden a ser más altas en disolventes polares, aunque no son proporcionales a la constante dieléctrica del

Iniciación



(X = CF₃ ó F)

Propagación



Esquema 1.5. Polimerización de éteres cíclicos con iniciadores tipo éster alquílico de superácidos.

sistema. Esto se debe a que los disolventes polares favorecen la formación de especies oxonio, de forma que la fracción de estas especies es mayor en CH_2Cl_2 que en CCl_4 . En cuanto al efecto cualitativo de la temperatura, tiene lugar una disminución de especies oxonio al aumentar la temperatura, puesto que este aumento conduce a una desestabilización de las especies iónicas por desolvatación.

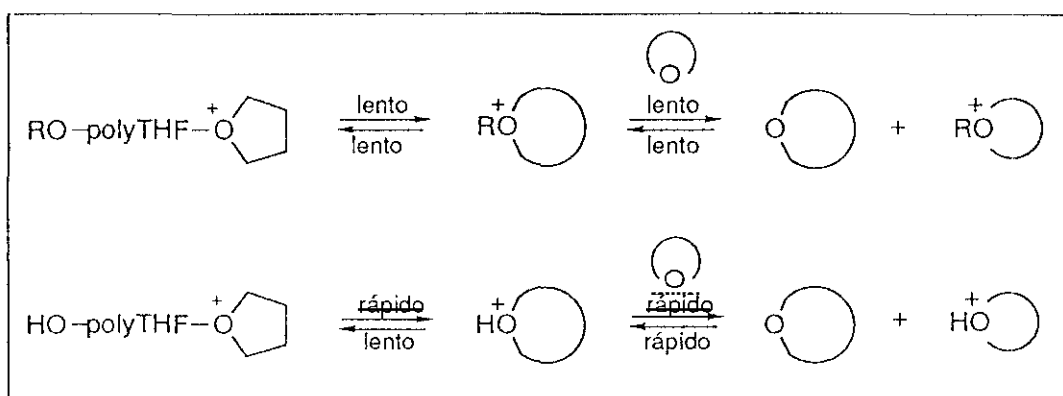
La reacción de polimerización de éteres cíclicos con ácidos halosulfónicos transcurre por un mecanismo S_N^2 , encontrándose que la velocidad de este tipo de reacciones se hace más lenta al aumentar el volumen de la parte electrófila del catalizador.

Si se compara la polimerización del tetrahidrofurano iniciada por ésteres alquílicos de superácidos con la iniciada por un catalizador iónico típico como $\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$, resulta que la constante de velocidad con éste último iniciador es mucho más alta. El proceso de iniciación con superácidos está caracterizado por una entalpía de activación más baja (favorable) y una entropía más negativa (desfavorable). Esta tendencia se ha observado, a menudo, en aquellas reacciones S_N^2 tipo dipolo-dipolo⁴⁸. Además, la etapa de propagación es una reacción S_N^2 entre el monómero y dos tipos de especies propagadoras (catión oxonio y macroéster). Bajo condiciones selectivas, sólo existe una de las dos especies citadas. Así, por ejemplo, en la polimerización del THF con fluorsulfato en CCl_4 , las especies son del tipo macroéster; mientras que en un disolvente más polar, como por ejemplo nitrometano, son del tipo oxonio. El macroéster (**13**) debe tener una menor reactividad en comparación el alquiléster del iniciador (catión oxonio)⁴⁹, y por tanto la propagación procede fundamentalmente a través de especies oxonio. Sin embargo, en la polimerización catiónica iniciada por sales de oxonio, las especies propagantes son exclusivamente iones oxonio y la naturaleza del contraión origina variaciones muy pequeñas en la etapa de propagación⁵⁰.

En la polimerización iniciada por ácidos protónicos, un extremo de la cadena en crecimiento está constituido por un grupo oxonio y el otro por un hidroxilo; de tal manera que, dependiendo de la concentración, pueden tener lugar procesos de acoplamiento entre cadenas para formar polímero de alto peso molecular, o bien reacciones intramoleculares que conducen a la formación de macrociclos. Por el contrario, cuando la iniciación se efectúa con ésteres alquílicos de superácidos, el proceso es cuantitativo⁴², resultando la

formación de una cadena por cada molécula de iniciador. Esto se debe a que la formación de ciclos por ciclación extremo-extremo de cadena es más rápida cuando el grupo final es un hidroxilo. Los grupos hidroxilo finales reaccionan más rápido con los iones oxonio terciarios que los grupos éter durante la reacción responsable de la ciclación (Esquema 1.6)²⁰; incluso la transferencia del protón (rotura del enlace -OH) es más fácil que la transferencia del ión carbonio (rotura del enlace -OR).

Para la formación de oligómeros de grado de polimerización definido lo más adecuado sería, en principio, ajustar la concentración de iniciador considerando que el grado de polimerización viene dado por la relación [cantidad de producto formado]/[concentración de iniciador]. Sin embargo, como antes habíamos señalado, a este planteamiento se le opone el hecho de que, cuando la iniciación se realiza con un ácido protónico, el proceso está lejos de ser cuantitativo. Otra alternativa posible consiste en incorporar a la reacción un agente de transferencia específico con el propósito de preparar oligómeros con determinados grupos finales deseados. Resulta evidente que el agente de transferencia más adecuado es el diol con una estructura similar a la del oligómero que se desea obtener y en el caso del oxetano, el más apropiado es el 1,3-propanodiol. Así, este



Esquema 1.6. Ciclación extremo-extremo de cadena en la polimerización catiónica del THF.

agente introducido en el sistema, no sólo proporciona grupos hidroxilo terminales al oligómero, sino que induce que en la polimerización del oxetano (iniciada por ácidos protónicos) prevalezca el mecanismo del monómero activado (AM).

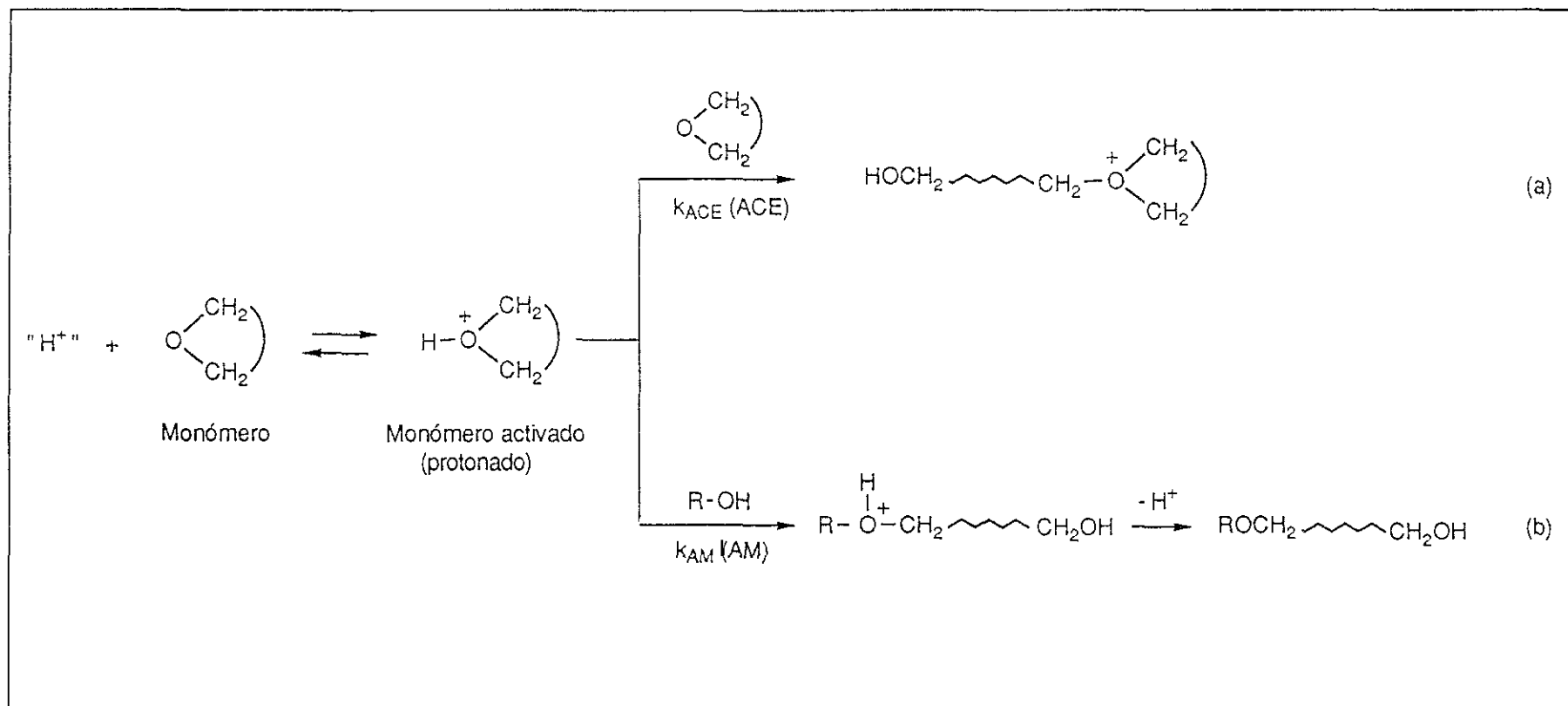
1.2.3 MECANISMO DEL MONÓMERO ACTIVADO EN LA POLIMERIZACIÓN CATIONICA DE ÉTERES CÍCLICOS

Durante los últimos años se ha investigado el alcance y la aplicabilidad de un nuevo mecanismo de polimerización cationica de oxiranos, denominado mecanismo del monómero activado (AM). Las primeras evidencias de este mecanismo⁵¹ fueron presentadas en 1984, y desde entonces ha sido objeto de numerosos estudios posteriores⁵²⁻⁵⁵.

El mecanismo del monómero activado (AM) se ha estudiado principalmente en la polimerización del oxirano sustituido (óxido de propileno, PO) iniciada con ácido tetrafluorbórico. Este monómero fue seleccionado por las siguientes razones:

- La presencia de sustituyentes metilo en la cadena polímera origina un impedimento estérico que dificulta la reacción con la propia cadena.
- La basicidad de los grupos finales hidroxilo es más alta en el PO que en el óxido de etileno (EO).

Como se ha mencionado previamente en este capítulo (apartado 1.2.1), la propagación en la polimerización de un éter cíclico procede bien por el mecanismo del extremo de cadena activo (ACE), en el cual los centros activos están localizados al final de la macromolécula en crecimiento (Esquema 1.7a), y/o bien por el mecanismo del monómero activado (AM). En este último, la carga positiva está localizada en el monómero y la macromolécula en crecimiento termina en un grupo nucleófilo no-iónico (por ejemplo un -OH), como se muestra en el Esquema 1.7b. Los mecanismos ACE y AM pueden coexistir en algunos sistemas; sin embargo, la contribución de ambos al crecimiento de la cadena puede decantarse hacia uno u otro. De este modo, la polimerización de éteres cíclicos en presencia de compuestos que contienen grupos hidroxilo tiene lugar a través del mecanismo del monómero activado, siempre que la relación de concentraciones $[\text{Alcohol}]/[\text{Monómero}]$ sea suficientemente alta. De acuerdo con este mecanismo (Esquema 1.7b), el monómero es primeramente activado -por ejemplo por protonación-, de forma que el monómero protonado aporta grupos finales hidroxilo a la macromolécula. Al principio de la polimerización, el monómero protonado puede participar en una de las dos reacciones, bien con el monómero (ruta ACE) y/o con el alcohol (ruta AM). La primera



Esquema 1.7. Mecanismos ACE y AM en la polimerización catiónica de un éter cíclico. En donde, ACE= polimerización por extremos de cadena activos y AM = polimerización a través del monómero activado.

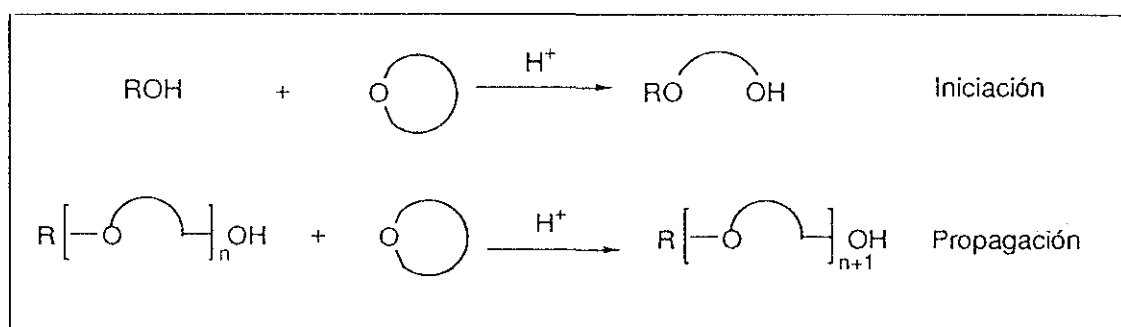
reacción conduce a centros activos oxonio terciarios que participan en una propagación catiónica "normal", pero que también pueden participar en un proceso de macrociclación. Sin embargo, en presencia de un nucleófilo (por ejemplo un alcohol), la disminución de la concentración instantánea de monómero reduce la propagación de cadenas creciendo vía extremos de cadena activos, e incrementa la contribución del mecanismo del monómero activado. En éste, la adición del alcohol al monómero protonado (Esquema 1.7b) provoca su apertura y da lugar a una molécula de alcohol más larga que tiene una unidad monomérica más. Si este proceso continúa, de forma que la macromolécula crece únicamente a través de la adición del alcohol macromolecular al monómero protonado, se obtienen cadenas lineales y se suprime, considerablemente, la formación de oligómeros cíclicos. Este hecho se debe a que el final de cadena, a partir del cual una macromolécula crece en la propagación tipo AM, no soporta carga, estando ésta principalmente localizada en las moléculas del monómero. De este modo, se consigue disminuir cinéticamente la *formación de macrociclos*, ya que se incrementa la relación de la constante de velocidad de propagación respecto a las constantes de velocidad de las posibles reacciones que conducen a ciclación⁵⁶. Así, por ejemplo, en la polimerización del óxido de etileno (EO), iniciada por ácidos protónicos y llevada a cabo en presencia de alcoholes, prevalece el mecanismo del monómero activado y la formación del 1,4-dioxano se puede evitar casi completamente⁵⁴. Para que esto ocurra la reacción (b) -ruta AM- tiene que ser considerablemente más rápida que la (a) -ruta ACE-, lo cual no resulta sorprendente puesto que los alcoholes primarios son mucho más nucleófilos que los oxiranos⁵⁷. Además, para suprimir la formación de la fracción cíclica se requieren relaciones $[-OH]/[EO]$ relativamente altas⁵³; si, por otro lado, se quieren preparar productos de grado de polimerización alto, son necesarias relaciones $[-OH]/[EO]$ más bajas. Esto se debe²⁰ a que \overline{DP}_n (asumiendo que únicamente tiene lugar una propagación tipo AM) viene dada por la ecuación [1.1].

$$\overline{DP}_n = \frac{[EO]_{consumido}}{[-OH]} \quad [1.1]$$

La contradicción entre estos dos requerimientos es tan sólo aparente ya que \overline{DP}_n está gobernado por la concentración global de monómero consumido, mientras que la *contribución del mecanismo AM depende de la concentración instantánea de monómero en el sistema*. Así, con el fin de obtener un polímero de un determinado peso molecular,

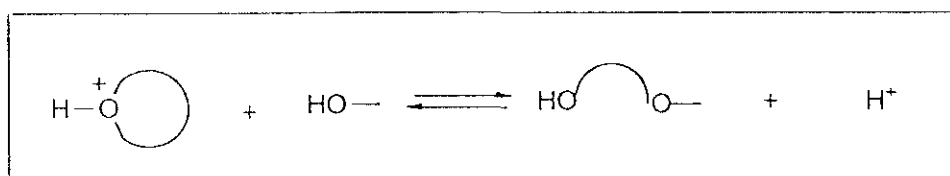
se debería introducir la cantidad necesaria de monómero en la mezcla de reacción con una velocidad próxima a la velocidad de su desaparición. De esta forma, la concentración instantánea de monómero se puede mantener suficientemente baja.

En la descripción de la polimerización tipo AM, la reacción entre el alcohol inicial y el monómero se puede considerar como una iniciación, mientras que las reacciones subsiguientes de la misma clase con los oligómeros lineales próximos, como una



Esquema 1.8. Etapas de iniciación y propagación en la polimerización tipo AM.

propagación (Esquema 1.8). De acuerdo con este esquema, ROH sería considerado como un iniciador y H^+ como un catalizador. Ambas reacciones, iniciación y propagación, son reacciones entre el monómero protonado y un grupo hidroxilo terminal (mecanismo [1.3]).



Mecanismo [1.3]

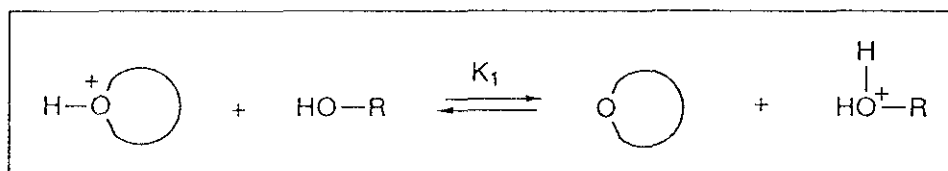
La velocidad de este proceso se puede expresar por la ecuación [1.2], de modo que para

$R = \left[\text{H} \text{---} \text{O}^+ \text{---} \text{O} \right] \left[\text{HO} \text{---} \right] k$

[1.2]

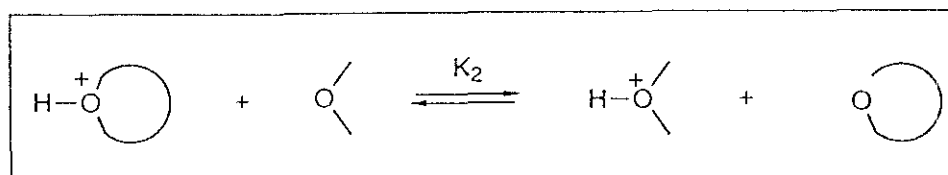
analizar la cinética de la polimerización AM es necesario conocer la concentración de monómero protonado⁵⁴.

Cuando un catalizador (por ejemplo protónico) se añade a un sistema consistente en un monómero cíclico y un alcohol ROH, se establece el equilibrio [1.2].



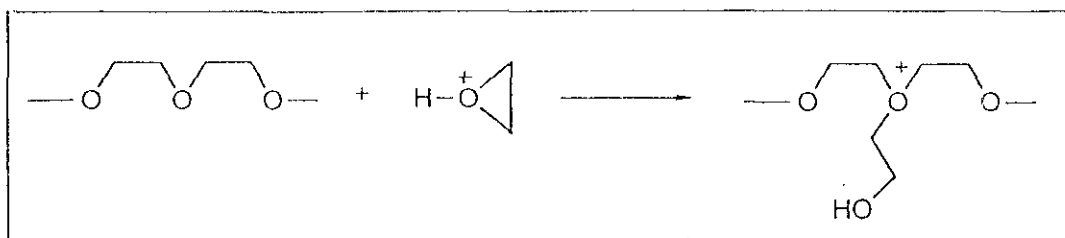
Equilibrio [1.2]

A medida que avanza la polimerización, cuando el polímero empieza a acumularse, el poliéter lineal protonado también participa en el equilibrio [1.3]. De este modo, la concentración del monómero protonado cambia de acuerdo con los equilibrios mencionados.



Equilibrio [1.3]

Los estudios cinéticos de la polimerización AM se encuentran en una etapa preliminar y, por el momento, no existen datos cuantitativos disponibles. Sin embargo, en la polimerización del oxirano se han distinguido los siguientes aspectos²⁰: la constante de velocidad aparente de la reacción aumenta al aumentar el $\overline{\text{DP}}_n$ del oligómero en crecimiento. Esto resulta sorprendente a la luz de los equilibrios discutidos anteriormente, [1.2] y [1.3], ya que la concentración de monómero protonado disminuiría al aumentar la concentración de unidades de cadena polímera. Así pues, debe de existir otro proceso responsable de este efecto. Este puede atribuir a que la cadena polímera reacciona (además del grupo -OH final) con el monómero protonado (mecanismo [1.4]); de forma que cuanto mayor sea el $\overline{\text{DP}}_n$ de una macromolécula dada, mayor será su velocidad global de reacción (k_p aparente) con el monómero. El impedimento estérico debe evitar, en cierta manera, que el monómero protonado reaccione con la cadena polímera, encontrándose que reacciones similares a la indicada (mecanismo [1.4]) son mucho menos importantes



Mecanismo [1.4]

en la polimerización AM de oxiranos sustituidos como el óxido de propileno y la epiclorohidrina. Sin embargo, en estos sistemas existe una complicación adicional debido a la posible presencia de dos grupos hidroxilo finales no-equivalentes, es decir primario y secundario. Esto puede afectar tanto las constantes de velocidad (en la ecuación [1.5]) como la constante del equilibrio [1.2].

La polimerización por el mecanismo del monómero activado ofrece nuevas posibilidades sintéticas, aplicadas hasta ahora a oxiranos sustituidos como el óxido de propileno y la epiclorohidrina. Dichas posibilidades son debidas a las siguientes ventajas:

- (i) El mecanismo AM conduce a polímeros lineales a partir de monómeros que en la polimerización catiónica convencional (ACE) conducen a una elevada proporción de macrociclos, productos no deseados.
- (ii) El peso molecular de los polímeros resultantes puede ser regulado ajustando la relación de concentraciones iniciales $[\text{monómero}]_0/[\text{alcohol}]_0$.
- (iii) En presencia de un alcohol difuncional (un diol) se obtienen oligómeros telequélcos α, ω -dihidroxiterrminados, y en presencia de oligodioles se obtienen copolímeros telequélcos de bloque.
- (iv) La polimerización por el mecanismo AM conduce a macromonómeros cuando se utilizan alcoholes monohidroxislados que contienen un grupo polimerizable.

En el presente trabajo, la aplicación del mecanismo del monómero activado a la polimerización catiónica del oxetano ha permitido la obtención de telequélcos hidroxiterrminados y "virtualmente" libres de oligómeros cíclicos. De este modo, cuando se utiliza la polimerización del oxetano iniciada por un ácido protónico para la obtención de oligómeros de grado de polimerización definido, lo más indicado es incorporar a la reacción como agente de transferencia el correspondiente dialcohol con la misma estructura lineal que el oxetano de partida. De esta forma, el oligómero resultante dispone

del grupo éter y de grupos hidroxilo terminales; siendo ambos grupos igualmente deseables, puesto que, por una parte la agrupación éter confiere flexibilidad a la molécula y por otra, la terminación en grupos hidroxilo permite la reacción de policondensación posterior.

Concretamente, en este trabajo se centró el interés en la obtención de dímeros dihidroxilados, en los cuales se varía la sustitución en el carbono β respecto al grupo éter. Para ello, se tomaron como referencia estudios previos⁵⁸ en los que se habían determinado las condiciones de formación de oligómeros del trimetilenglicol con estructura definida, mediante el estudio de la polimerización del oxetano iniciada por un ácido protónico (H_2SO_4) y en presencia del 1,3-propanodiol como agente de transferencia. En estos experimentos, las concentraciones de ácido y monómero se mantienen prácticamente constantes, variándose la concentración de 1,3-propanodiol hasta una relación molar dialcohol/monómero de 0.57. En todos los casos, la reacción transcurrió de forma prácticamente instantánea, ya que en un proceso de polimerización dominado por el mecanismo AM no se forman el tipo de ciclos no tensionados (especies *durmientes*) descrito en el mecanismo ACE, por lo que la reactividad de los iones oxonio será muy elevada. Así pues, para la detección de oligómeros cíclicos se utilizó el procedimiento indicado por Rose^{41a}, que consiste en sublimación a vacío seguida de recristalización en etanol absoluto, no obteniéndose ninguna cantidad apreciable de estos compuestos. De este modo, la formación de oligómeros hidroxiterminados se puede realizar de forma cuasi-cuantitativa, apreciándose que el peso molecular obtenido disminuye sustancialmente al aumentar la concentración de dialcohol, debido a reacciones de transferencia en las que está implicado el compuesto hidroxílico. Al mismo tiempo, se aprecia un notable incremento en el rendimiento de la reacción por acción del agente de transferencia que, en concentraciones aproximadas del 50% en relación con el monómero, es capaz de producir mayoritariamente el dímero deseado.

De acuerdo con estos resultados previos, en las reacciones efectuadas en este trabajo para obtener el ditrimetilenglicol y derivados sustituidos, se utilizaron condiciones experimentales similares a las mencionadas. Así, se utilizó ácido sulfúrico como catalizador y una relación de concentraciones [dialcohol]/[oxetano] superior a la unidad, puesto que en estas condiciones la formación del dímero es prácticamente la única

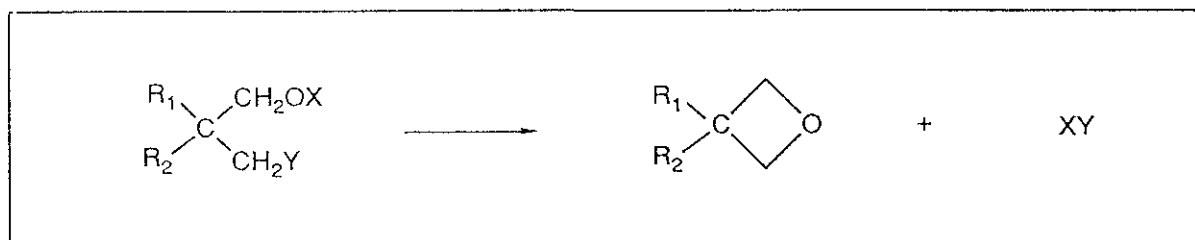
reacción que se produce. Sin embargo, aun encontradas las condiciones óptimas, la obtención del dímero deseado resulta un verdadero desafío, ya que éste, inevitablemente, se encuentra acompañado de otros productos (oligómeros superiores). Posteriormente, el dímero, una vez aislado de la masa de reacción, fue utilizado en la síntesis de los polibibenzoatos correspondientes.

1.2.4 SINTESIS Y CARACTERIZACION ESTRUCTURAL

1.2.4.1 Síntesis de Oxetanos

Los compuestos heterocíclicos de cuatro eslabones en el anillo son, en general, difíciles de preparar y resultan menos conocidos que los de tres, cinco y seis átomos en el anillo. Así, entre los éteres cíclicos, los oxetanos se han estudiado poco comparado con los oxiranos y tetrahidrofuranos. Los oxetanos, cuya síntesis se describirá a continuación, actúan como productos esenciales para la ya mencionada obtención de dímeros hidroxiterminados y con grupos éter en su molécula.

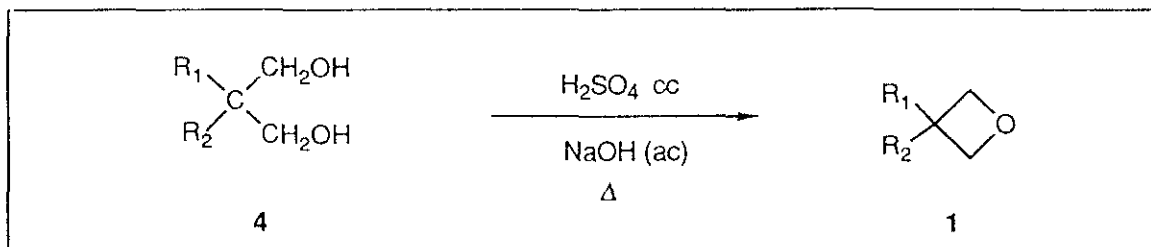
El método general de síntesis de oxetanos⁵⁹⁻⁶¹ está basado en la ciclación de los correspondientes compuestos 1,3-disustituídos, principalmente halogenohidrinas o sus ésteres (Esquema 1.9, en donde: $R_1, R_2 = -H$, grupo alquilo, haloalquilo o arilo; $X = -H$ ó $-COMe$; $Y = -Cl, -Br, -OH$ ó $-OCOMe$); constituyendo una amplia aplicación de la reacción de Williamson intramolecular a la síntesis de este tipo de compuestos-



Esquema 1.9. Método general de síntesis de oxetanos.

El método de síntesis utilizado⁶² en este trabajo además de simple, es directo, barato y conduce a buenos rendimientos. Esta síntesis requiere la presencia de dioles (**4**),

separados por tres átomos de carbono, y se utilizaron los siguientes: 1,3-propanodiol (TMG), 2,2-dimetil-1,3-propanodiol (DMG) y 2-etil-2-metil-1,3-propanodiol (EMG); todos ellos son productos comerciales y provienen de la casa Aldrich.



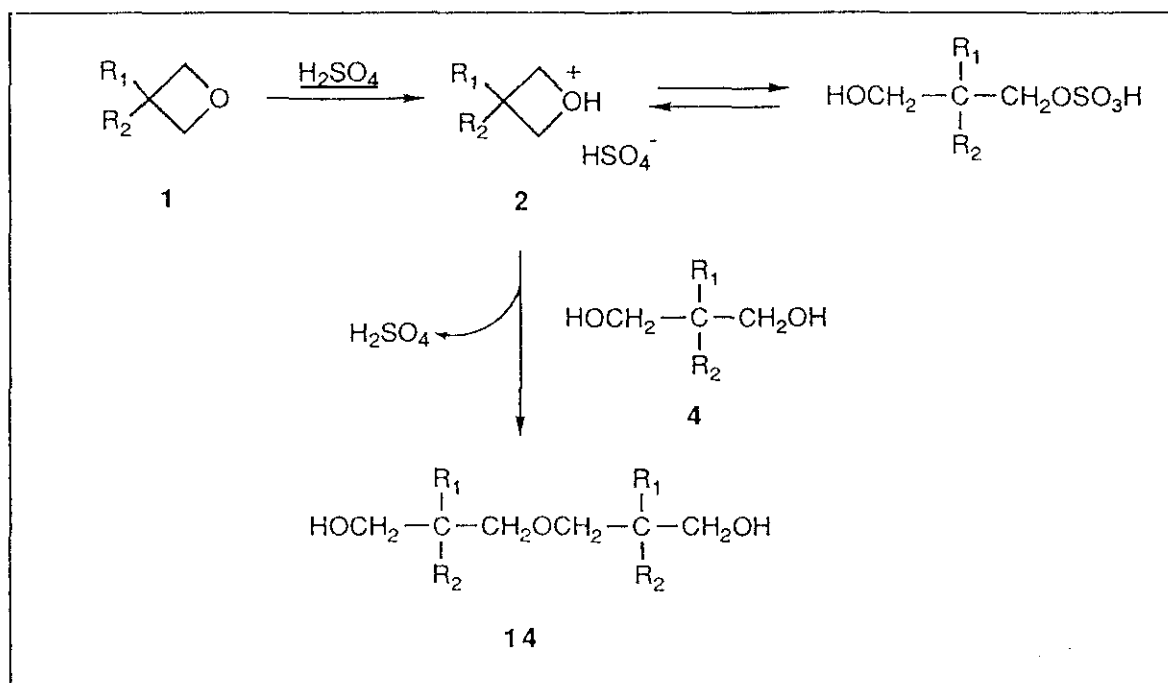
Esquema 1.10. Procedimiento sintético utilizado en este trabajo.

El procedimiento de síntesis es simple (Esquema 1.10). El diol (2 mol) se disuelve en ácido sulfúrico concentrado (111 ml), formándose una disolución rojiza muy viscosa. Esta mezcla se añade, gota a gota, sobre una disolución de hidróxido sódico al 50% (440 gr NaOH/360 cm³ de H₂O) a ebullición. El oxetano, junto con agua, va destilando según se va formando. A continuación, el oxetano se separa de la fase acuosa, se seca sobre hidruro cálcico y se destila a presión atmosférica.

Los oxetanos (**1**) que se han preparado por este procedimiento de síntesis son los siguientes: oxetano u óxido de trimetileno (TMO), 3,3-dimetiloxetano (DMO) y 3-etil-3-metiloxetano (EMO). Para su utilización posterior en la síntesis de los correspondientes dímeros, los oxetanos se purificaron en la línea de vacío sobre sucesivos espejos de sodio hasta que no se observó reacción con el metal.

1.2.4.2 Síntesis de Dímeros del Trimetilénglicol

El esquema general de síntesis llevado a cabo para la obtención de dímeros dihidroxiterminados y con grupos éter en la molécula se muestra en el esquema 1.11, siendo los reactivos y los productos obtenidos los que se indican en la Tabla 1.5.



Esquema 1.11. Esquema general de síntesis de dímeros del trimetilenglicol.

Tabla 1.5

Nomenclatura de los distintos oxetanos, dialcoholes y dímeros obtenidos.

SUSTITUYENTES		OXETANO	DIOL	DIMERO
R ₁	R ₂	1	4	14
H	H	TMO	TMG	DTMG
Me	Me	DMO	DMG	DDMG
Et	Me	EMO	EMG	DEMG

Los productos de reacción se analizaron por cromatografía de gases convencional (CG) y por cromatografía de gases acoplada con espectrometría de masas (CG-EM). El análisis por CG se llevó a cabo en condiciones de temperatura programada (100°C-4°C/min - 220°C) y con CH₂Cl₂ como disolvente (tiempo muerto, $t_m = 3.2$ min); siendo las características de la columna utilizada las siguientes: fase = SE-54, longitud = 25 m,

diámetro interno = 0.22 mm y espesor de fase = 0.2 μ . Asimismo, el análisis por CG-EM se realizó en condiciones análogas de temperatura programada, siendo las características de la columna las siguientes: fase = SE-30, longitud = 12 m, diámetro interno = 0.2 mm y espesor de fase = 0.2 μ . El aparato de EM utilizado fue un Hewlett Packard 5971A.

La caracterización estructural por resonancia magnética nuclear se realizó en un espectrómetro Varian XL-300, utilizando cloroformo- d_6 y dimetilsulfóxido- d_6 como disolventes.

1.2.4.2.A. Síntesis del 3,3'-oxibis(propanol) (DTMG)

Previamente a la síntesis, el 1,3-propanodiol se secó sobre CaH_2 y después se purificó por destilación a presión reducida.

La metodología experimental utilizada se describe a continuación. En un matraz de dos bocas, provisto de una bureta sellada a vacío que contiene 0.26 mol del oxetano, se añaden 0.02 mol de H_2SO_4 (96%) y 2.8 mol de trimetilénglicol (relación oxetano/diol, 1:11). El sistema de reacción descrito se somete a alto vacío y se adiciona el oxetano gota a gota, siendo la reacción prácticamente instantánea. Se mantiene el sistema a temperatura ambiente y con agitación hasta el día siguiente. Se adiciona CaH_2 . El producto se aísla de la masa de reacción y se purifica mediante sucesivas destilaciones a vacío (12-15 mm de Hg). Este proceso de purificación fue seguido cromatográficamente (CG) hasta conseguir la separación del diol TMG de partida, obteniéndose un pico único con un tiempo de retención $t_R = 9.4$ min (Fig. 1.7). El rendimiento del producto bruto obtenido es del 80%.

El análisis del producto final fue realizado por cromatografía de gases acoplada con espectrometría de masa, dando lugar a un único pico a un tiempo de retención, $t_R = 7.1$ min (Fig. 1.8a). El EM (Fig. 1.8b) presenta, predominantemente, las fragmentaciones características del grupo éter, siendo los picos más característicos: m/e (intensidad relativa) = 41(33), 45(50), 57(76), 59(100), 71(21), 75(89), 77(17), 89(26).

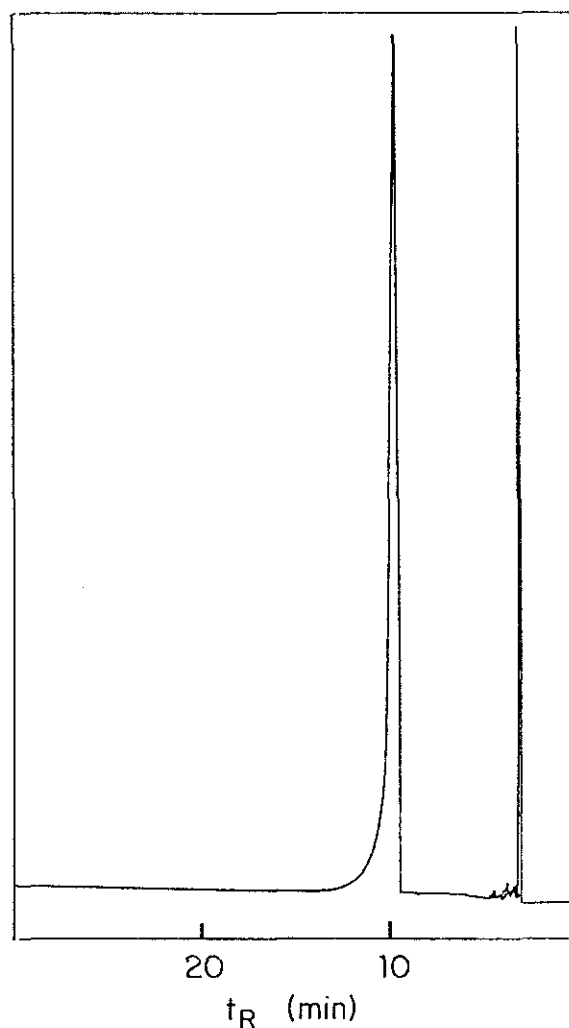


Fig. 1.7. Cromatografía de gases del DTMG.

La estructura del 3,3'-oxibis(propanol) fue confirmada por las técnicas usuales de análisis orgánico.

El espectro de ^1H -RMN (300 MHz) en DMSO-d_6 se muestra en la Fig. 1.9a, en donde pueden observarse tres grupos de señales. La primera, un quintuplete, centrado a $\delta = 1.62$ ppm, corresponde a los grupos metileno centrales (c). La segunda, un multiplete, a $\delta = 3.41$ ppm, se asigna a los grupos metileno enlazados a átomos de oxígeno, tanto al central (d) como al terminal (b). Los primeros (protones tipo d) se acoplan con los protones tipo c, mientras que los segundos (protones tipo b) se acoplan tanto con el grupo hidroxilo, como con los protones tipo c. La tercera, un triplete, centrado a $\delta = 4.40$ ppm corresponde a los protones hidroxilo (a) que se acoplan con los

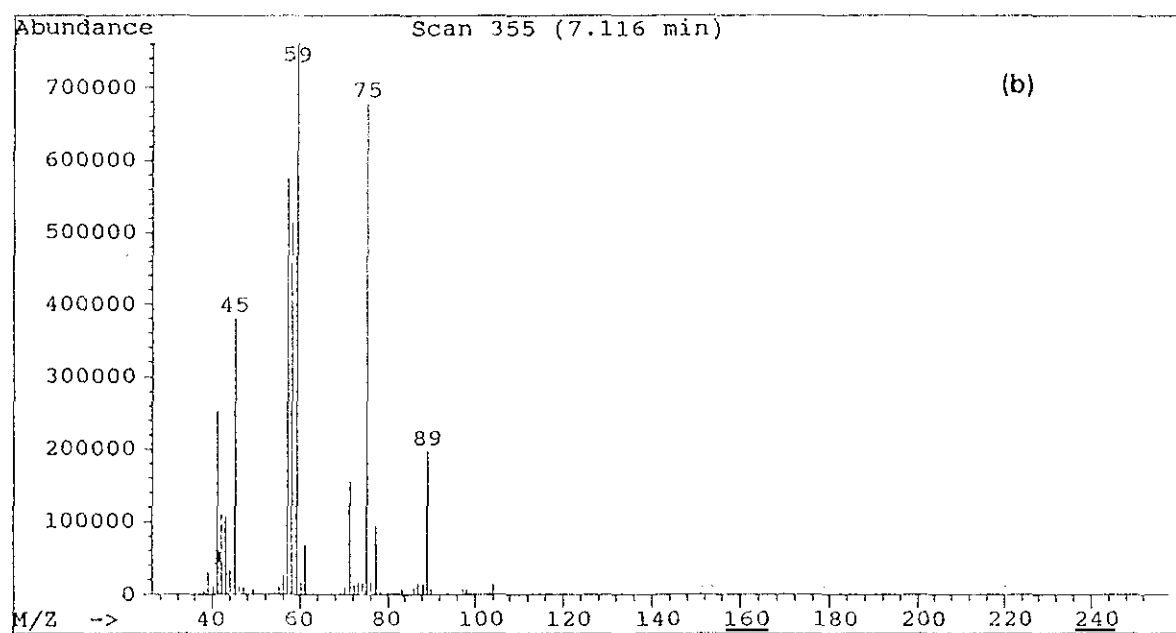
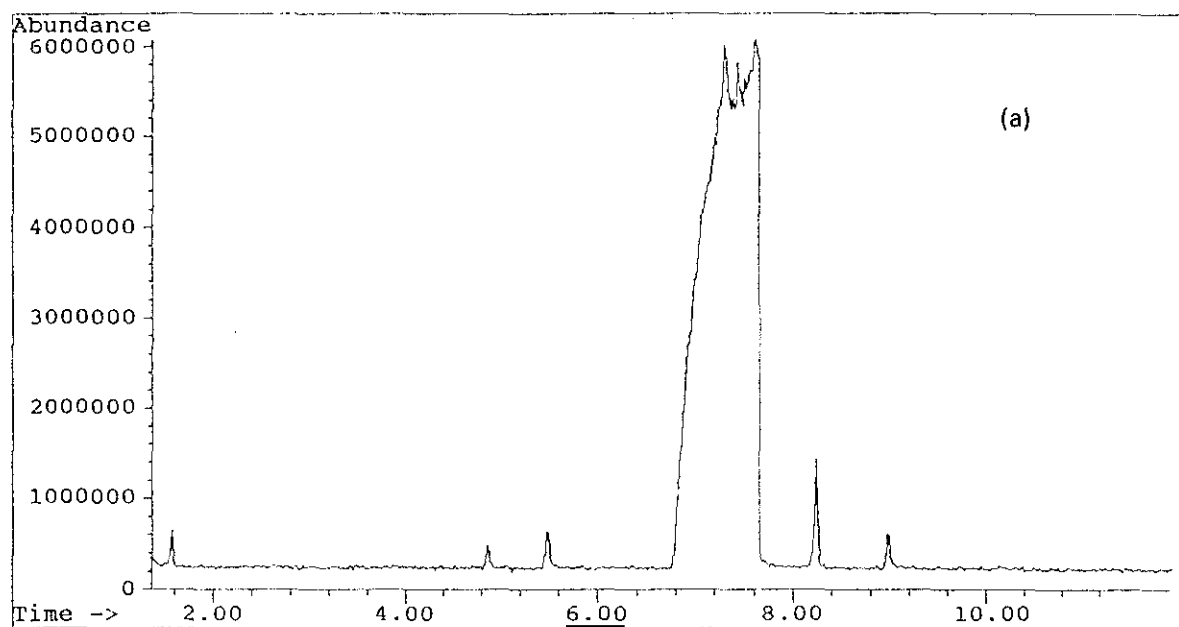


Fig. 1.8 Cromatograma de gases (a) y EM (b) del DTMG

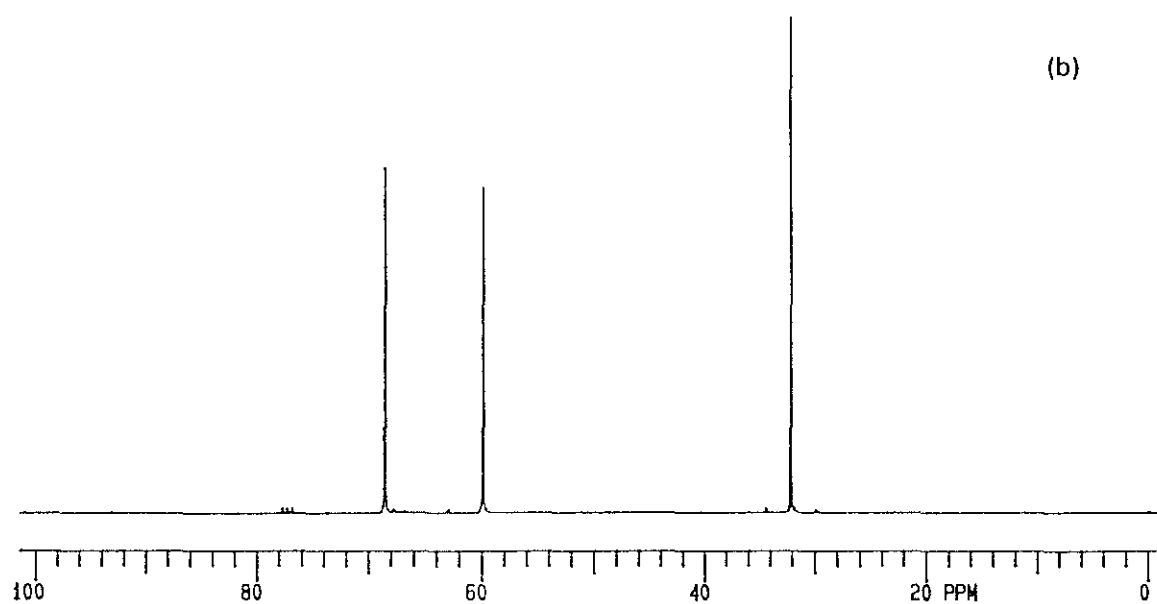
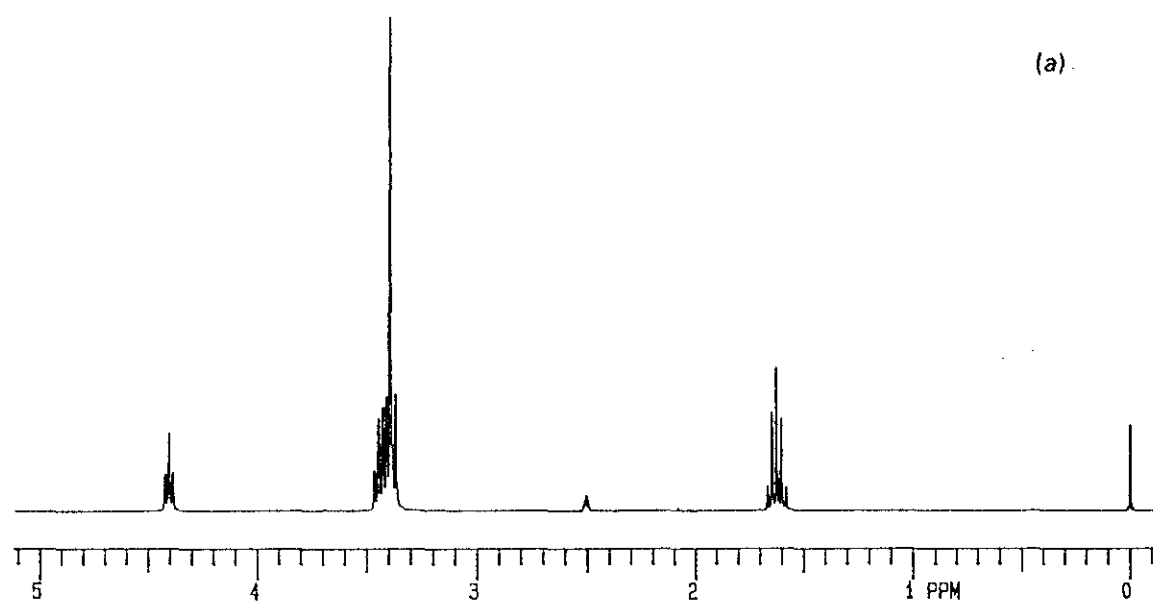
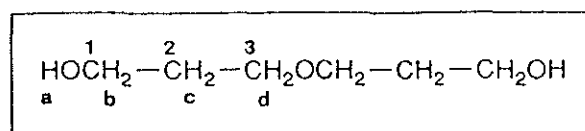


Fig. 1.9 Espectros ^1H RMN (a) y ^{13}C RMN (b) del 3,3'-oxibis(propanol) (DTMG).

protones metileno tipo b.

El espectro de ^{13}C -RMN (75 MHz) en CDCl_3 , se muestra en la Fig. 1.9b, en el cual se pueden observar tres señales, todas ellas triplete en el espectro acoplado, como corresponde a grupos metileno. La primera señal, centrada a $\delta = 32.1$ ppm, corresponde al C(2) central. La segunda, centrada $\delta = 60.1$ ppm corresponde al C(1) unido al grupo hidroxilo. La tercera, centrada $\delta = 77.3$ ppm, corresponde al C(3) unido al grupo éter.

1.2.4.2.B. Síntesis del 3,3'-oxibis(2,2-dimetilpropanol) (DDMG)

Como paso previo a la síntesis, el 2,2-dimetil-1,3-propanodiol se purificó por recristalización en éter. El disolvente utilizado fue cloruro de metileno que se secó con hidruro cálcico y posteriormente se destiló a vacío.

La metodología experimental utilizada fue la que a continuación se detalla. En un matraz de dos bocas, provisto de una bureta cerrada a vacío que contiene 0.40 mol del 3,3-dimetiloxetano, se añaden 0.04 mol de H_2SO_4 (96%) y 1.8 mol del 2,2-dimetil-1,3-propanodiol disuelto en 200 ml de cloruro de metileno (relación oxetano/diol, 1:5). Se somete a alto vacío al sistema de reacción descrito y se va añadiendo el oxetano gota a gota. Se mantiene el sistema a temperatura ambiente y con agitación hasta el día siguiente. Se adiciona CaH_2 y el producto se extrae de la masa de reacción por destilación a vacío (12-15 mm de Hg). El rendimiento bruto de la reacción es del 65%.

El producto obtenido en la destilación a vacío se analizó por cromatografía de gases (Fig. 1.10), observándose una mezcla de tres sustancias con tiempos de retención $t_R^2 = 9.0$ min, $t_R^3 = 13.6$ min y $t_R^4 = 20.8$ min, además del pico correspondiente al diol de partida (en exceso) a un tiempo de retención, $t_R^1 = 4.8$ min. Con objeto de separar estos productos, se realizó una segunda destilación a presión atmosférica; pero no se logró separar el diol de partida, ni tampoco los otros tres productos como se muestra en el análisis por cromatografía de gases (Fig. 1.11). Sin embargo, se pudo aislar un producto que cristaliza en una fracción de destilación y que fue identificado, por las técnicas convencionales de análisis orgánico, como el 3,3'-oxibis(2,2-dimetilpropanol). Este dímero

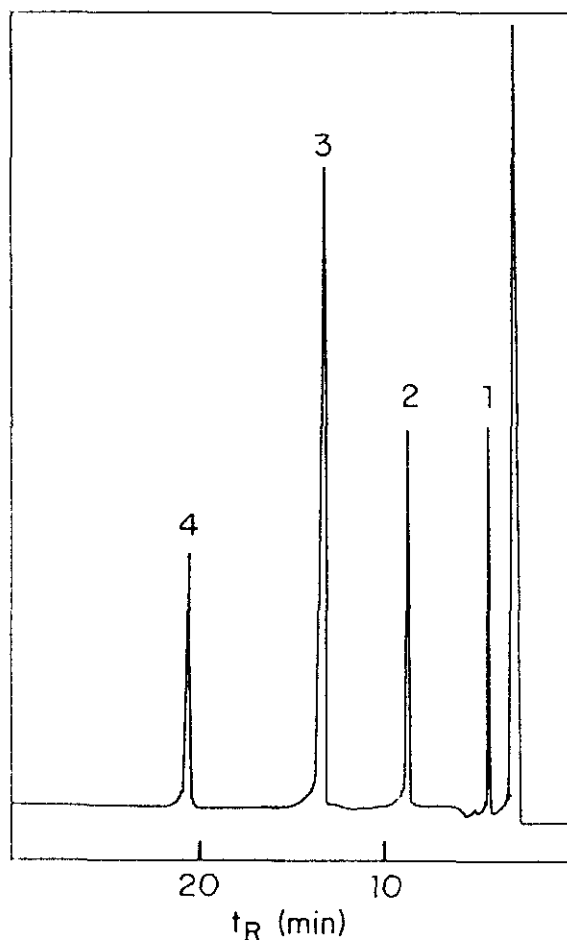


Fig. 1.10 Cromatografía de gases del producto obtenido por destilación a vacío en la síntesis del DDMG.

se analizó por CG en las mismas condiciones que las mezclas de destilación, dando lugar a un pico único con un tiempo de retención $t_R = 13.6$ min (pico t_R^3) -Fig. 1.12-. Por tanto, conviene resaltar la dificultad que conlleva la purificación de este tipo de productos, tanto por el diol de partida como por otros subproductos, puesto que deben asociarse muy fácilmente dando lugar a un proceso de destilación continuo, en el que la separación de fracciones es bastante arbitraria.

Una vez lograda su purificación, el dímero se analizó por cromatografía de gases acoplada con espectrometría de masas, observándose un único pico a un tiempo de retención, $t_R^{3'} = 10.2$ min (Fig. 1.13a). El EM (Fig. 1.13b) presenta fundamentalmente las fragmentaciones del grupo éter y consecutivas pérdidas de agua. Los picos más característicos son m/e (intensidad relativa) = 41(42), 45(92), 56(100), 69(89), 87(78),

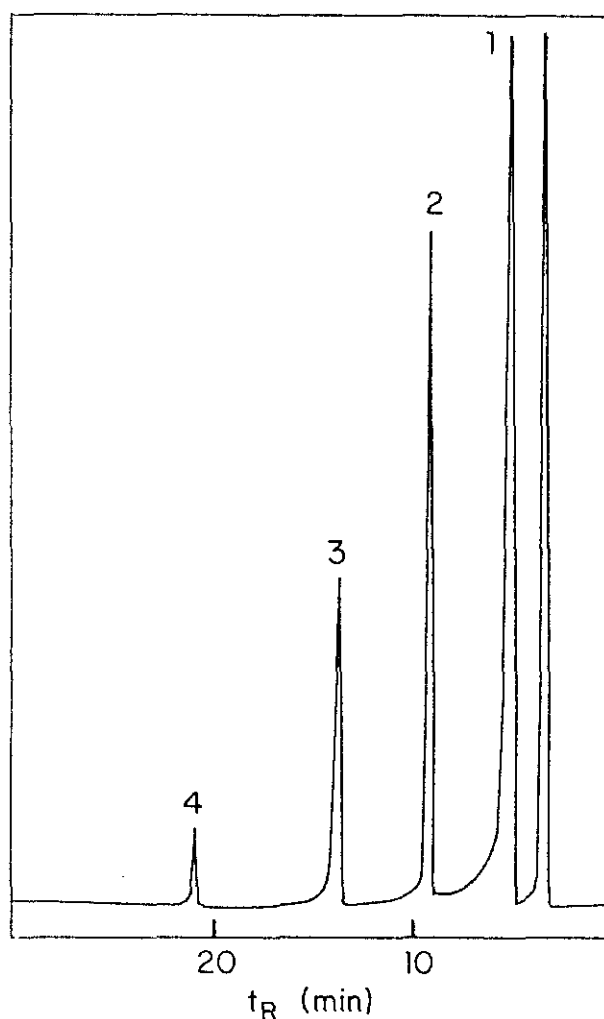


Fig. 1.11. Cromatografía de gases del producto obtenido por destilación a presión atmosférica en la síntesis del DDMG.

105(82), 117(40).

La caracterización estructural del 3,3'-oxibis(2,2-dimetilpropanol) (DDMG) se realizó mediante resonancia magnética nuclear, tanto ^1H RMN como ^{13}C RMN.

El espectro de ^1H -RMN (300 MHz) en DMSO-d_6 se muestra en la Fig. 1.14a, donde se pueden observar cuatro grupos de señales. La primera, un singlete a $\delta = 0.80$ ppm,

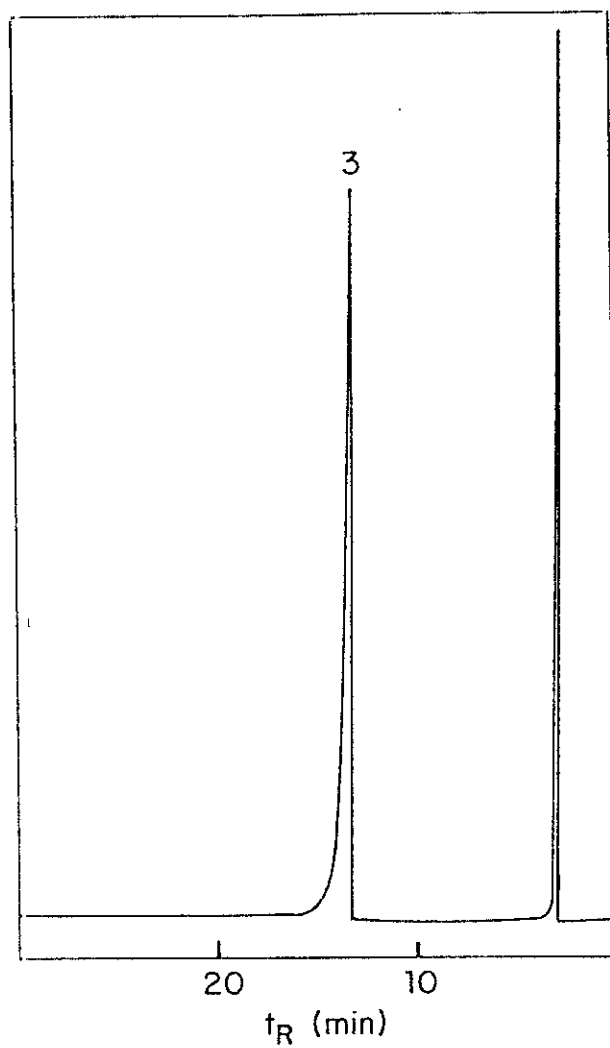


Fig. 1.12. Cromatografía de gases del DDMG.

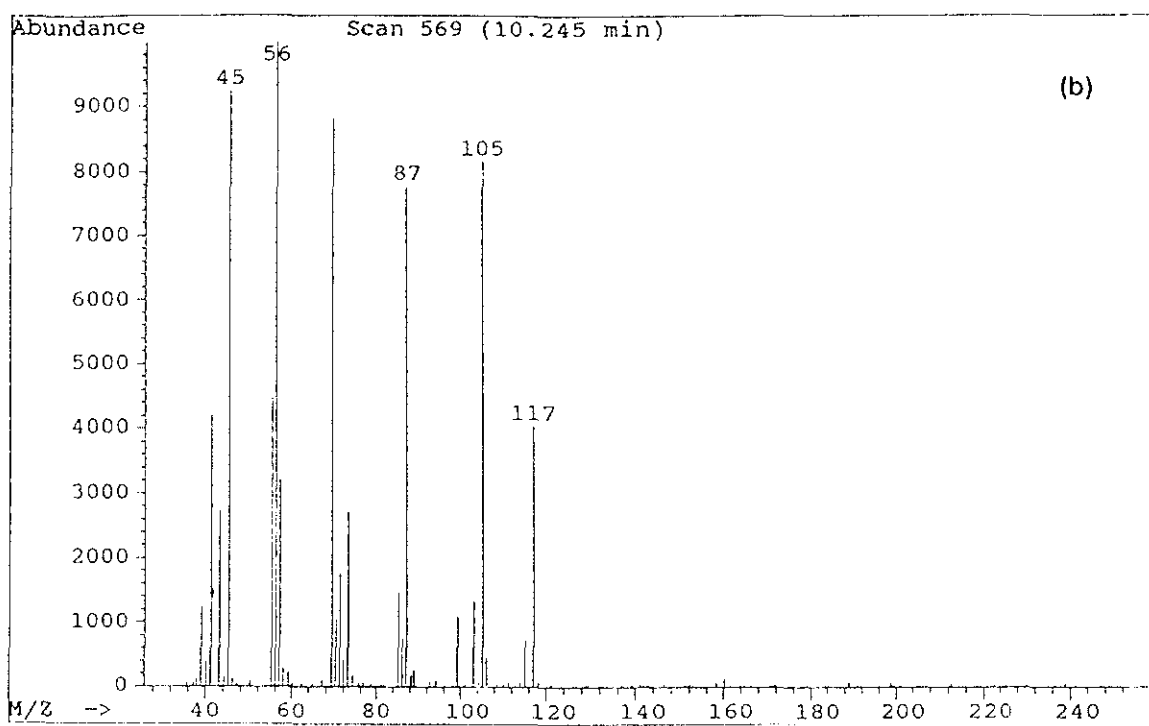
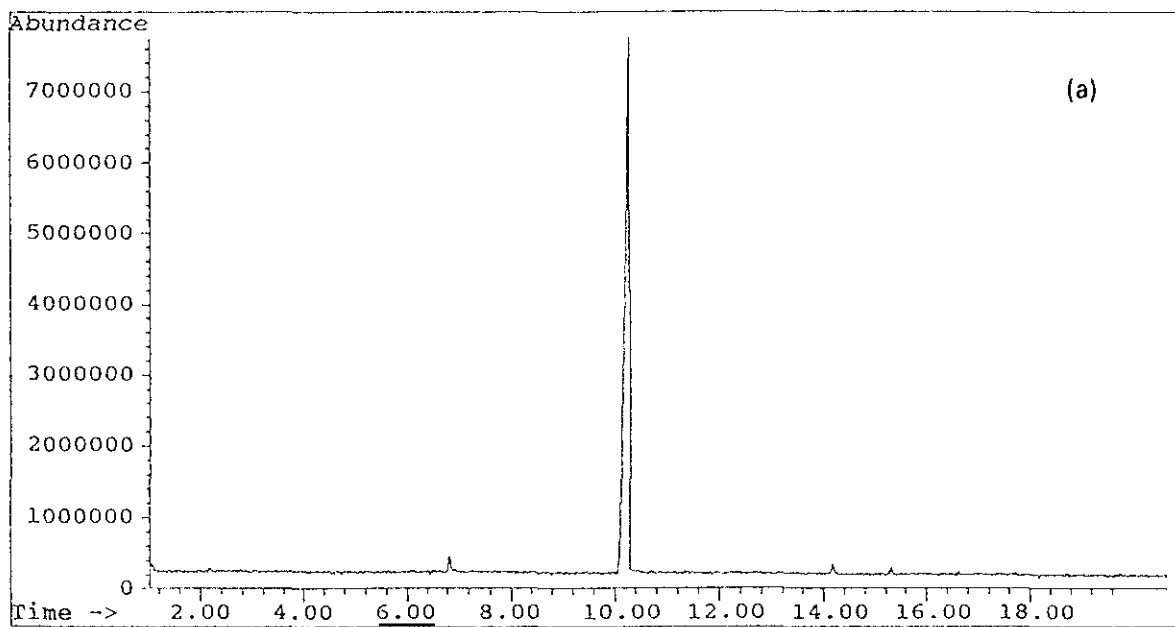


Fig. 1.13. Cromatografía de gases, CG (a) y espectrometría de masas, EM (b) del DDMG.

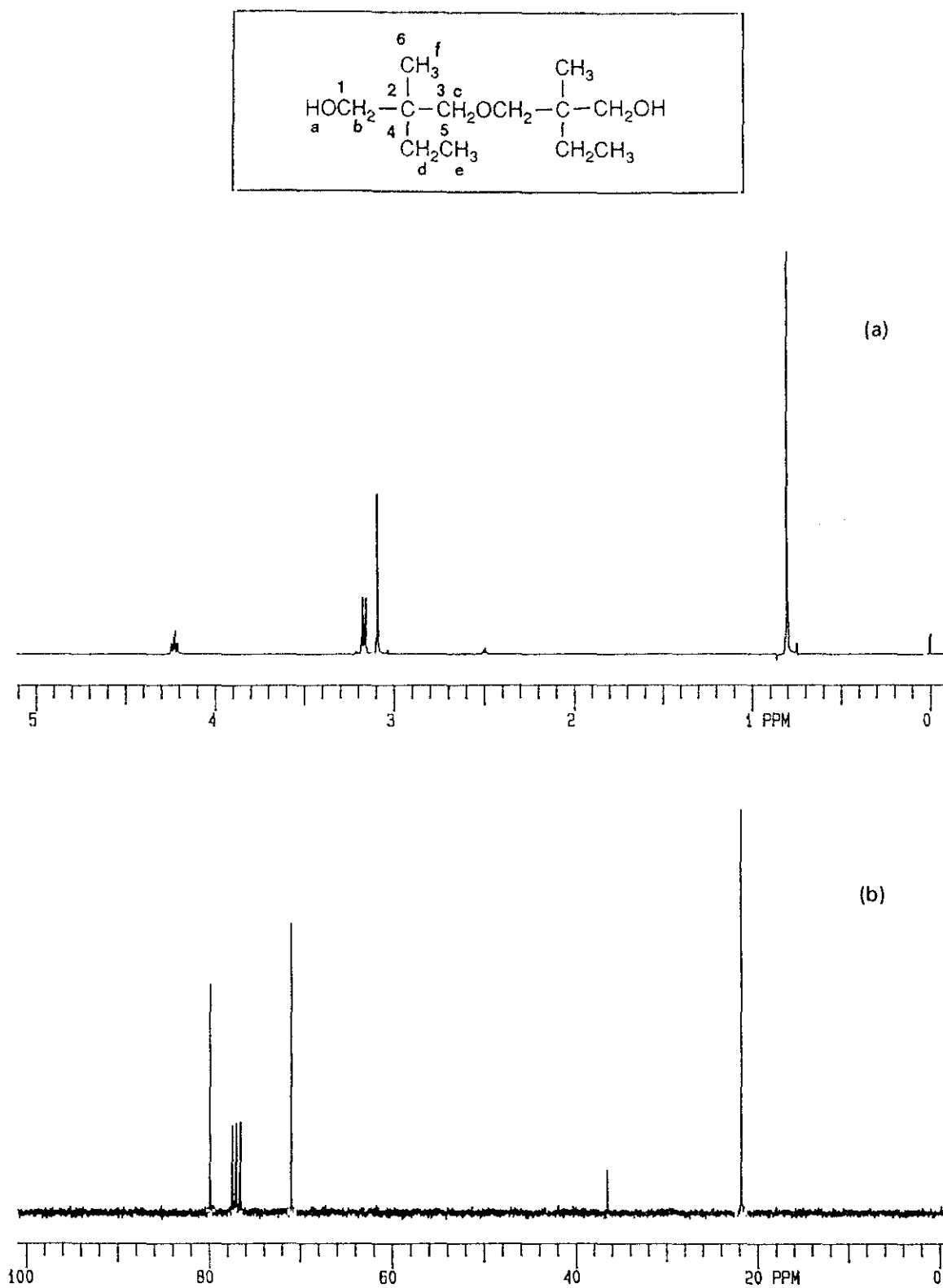


Fig. 1.14. Espectros de ^1H RMN (a) y ^{13}C RMN (b) del DDMG.

corresponde a los grupos metilo (**d**). La segunda, singlete a $\delta = 3.09$ ppm, corresponde a los grupos metileno (**c**) unidos al grupo éter. La tercera, un doblete centrado a $\delta = 3.17$ ppm, corresponde a los grupos metileno (**b**) que se acoplan con el protón hidroxílico. La cuarta, un triplete centrado a $\delta = 4.23$ ppm, corresponde a los protones hidroxilo (**a**) que se acoplan con los protones metilénicos (**b**).

El espectro de ^{13}C -RMN (75 MHz) en CDCl_3 se muestra en la Fig. 1.14b, donde pueden observarse cuatro señales. La primera señal, cuadruplete en el espectro acoplado, a $\delta = 21.8$ ppm corresponde al grupo metilo (**4**). La segunda, singlete a $\delta = 36.5$ ppm, corresponde al carbono cuaternario (**2**) de la molécula. La tercera, triplete a $\delta = 70.9$ ppm, corresponde al metileno (**1**) unido al grupo hidroxilo. La cuarta, triplete a $\delta = 79.9$ ppm, corresponde al metileno (**3**) unido al grupo éter.

Complementariamente, se realizó un análisis por cromatografía de gases acoplada con espectrometría de masas de la mezcla obtenida por destilación a presión atmosférica, a partir de la cual, como se indicó anteriormente, fue posible aislar por cristalización el dímero buscado. El cromatograma (Fig. 1.15) muestra, al igual que el cromatograma convencional (Fig. 1.11), tres picos con tiempos de retención: $t_R^{2'} = 6.6$ min, $t_R^{3'} = 10.2$ min y $t_R^{4'} = 15.3$ min (además del pico correspondiente al diol DMG de partida con un tiempo de retención, $t_R^{1'} = 2.2$ min). Con objeto de una posible identificación de los otros dos picos cromatográficos ($t_R^{2'}$ y $t_R^{4'}$), que se forman como subproductos en la síntesis del dímero DDMG ($t_R^{3'}$), se realizaron sus correspondientes EM (Figs. 1.16a y 1.16b). Sin embargo, tan solo con su caracterización por espectrometría de masas, resulta no solo difícil, sino también aventurado asignar alguna posible estructura a estos compuestos. Esta caracterización realizada por CG-EM será de utilidad, como vere apartado 1.2.4.3, para establecer un análisis comparativo con el estudio (realizado en diferentes condiciones) de la reacción de oligomerización del DMO.

1.2.4.2.C. Síntesis del 3,3'-oxibis(2-etil-2-metil-propanol) (DEMG)

Previamente a la síntesis, el 2-etil-2-metil-1,3-propanodiol se purificó por recrystalización en n-hexano y se secó a vacío. El disolvente utilizado fue tetracloruro de

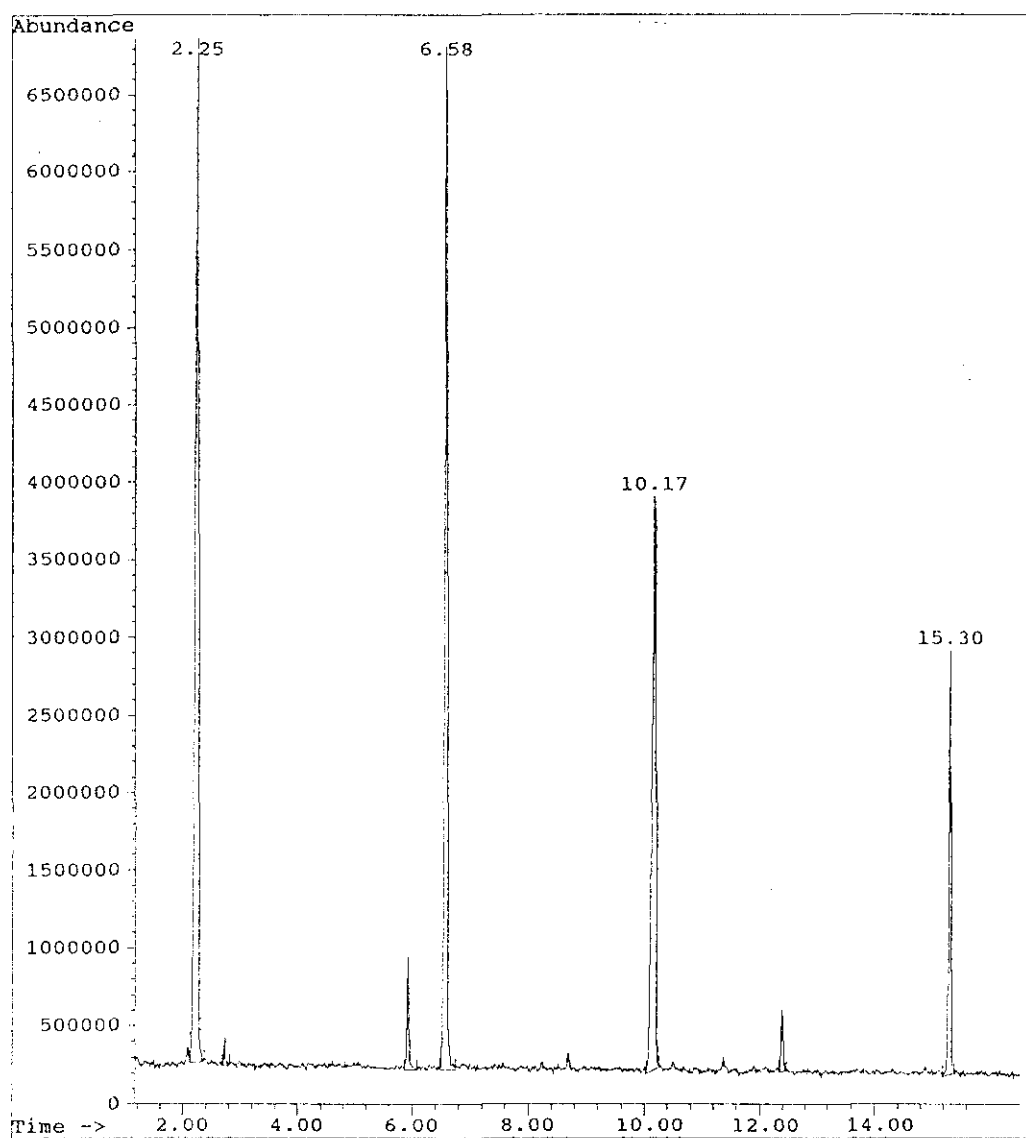


Fig. 1.15. Cromatografía de gases (análisis CG-EM) de la mezcla obtenida por destilación a presión atmosférica en la síntesis del DDMG.

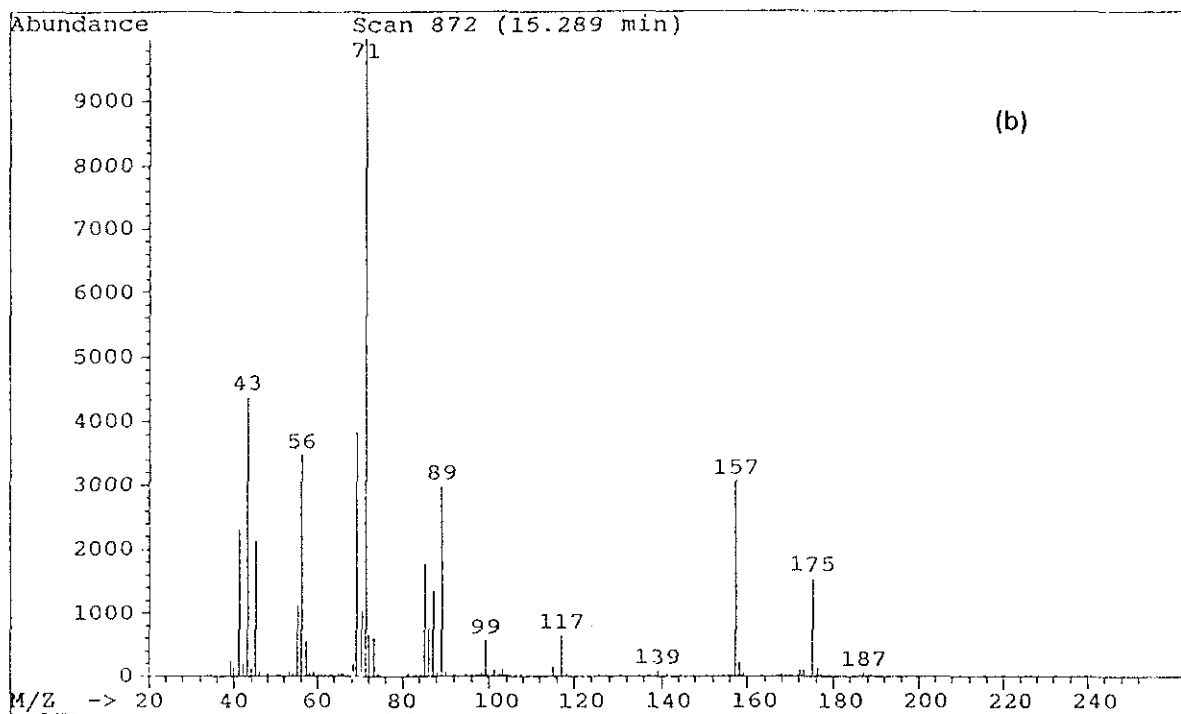
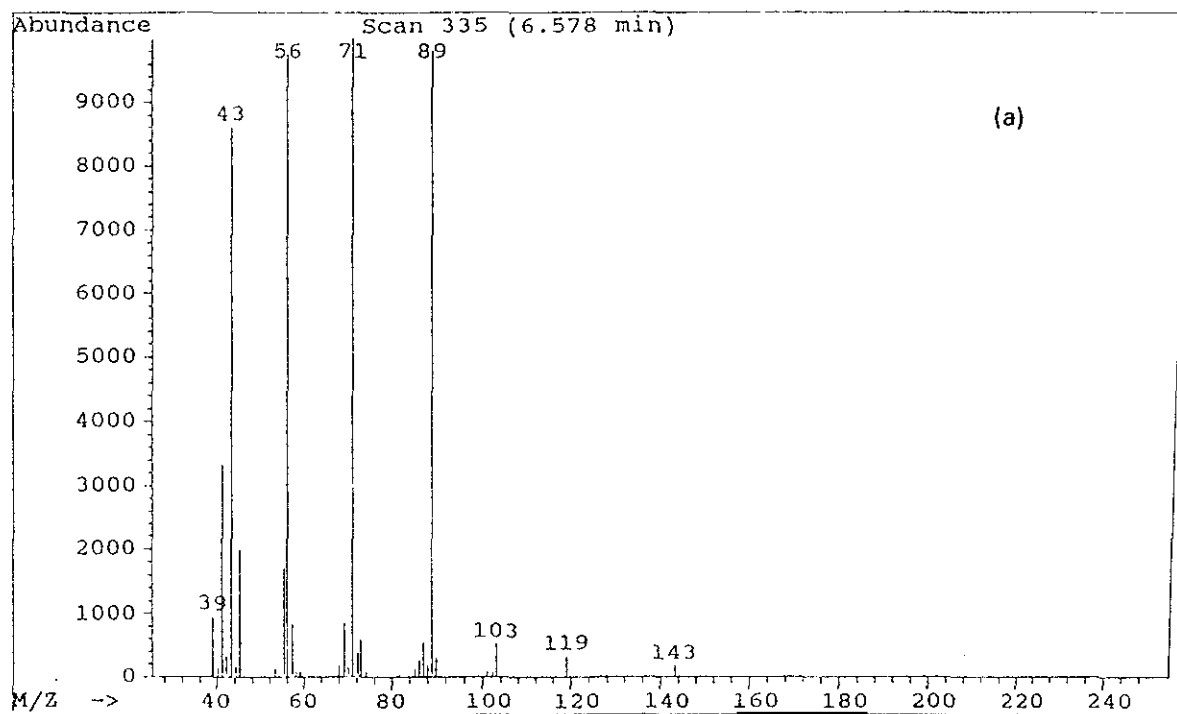


Fig. 1.16. Espectros de masas (análisis CG-EM) de los picos cromatográficos $t_R^{2'} = 6.6$ min (a) y $t_R^4 = 15.3$ min (b).

carbono que se secó con hidruro cálcico y posteriormente se destiló a vacío.

El método sintético utilizado se describe a continuación. En un matraz de dos bocas, provisto de una bureta sellada a vacío que contiene 0.17 mol del 3-etil-3-metiloxetano, se añaden 0.01 mol de H_2SO_4 (96%) y 1 mol del 2-etil-2-metil-1,3-propanodiol disuelto en 225 ml de CCl_4 (relación oxetano/diol, 1:6). Se hace alto vacío al sistema de reacción descrito y se adiciona el oxetano lentamente. Se mantiene el sistema a temperatura ambiente y con agitación hasta el día siguiente. Se adiciona CaH_2 y el producto se separa de la masa de reacción por destilación a vacío (12-15 mm de Hg). El rendimiento bruto de la reacción es del 86%.

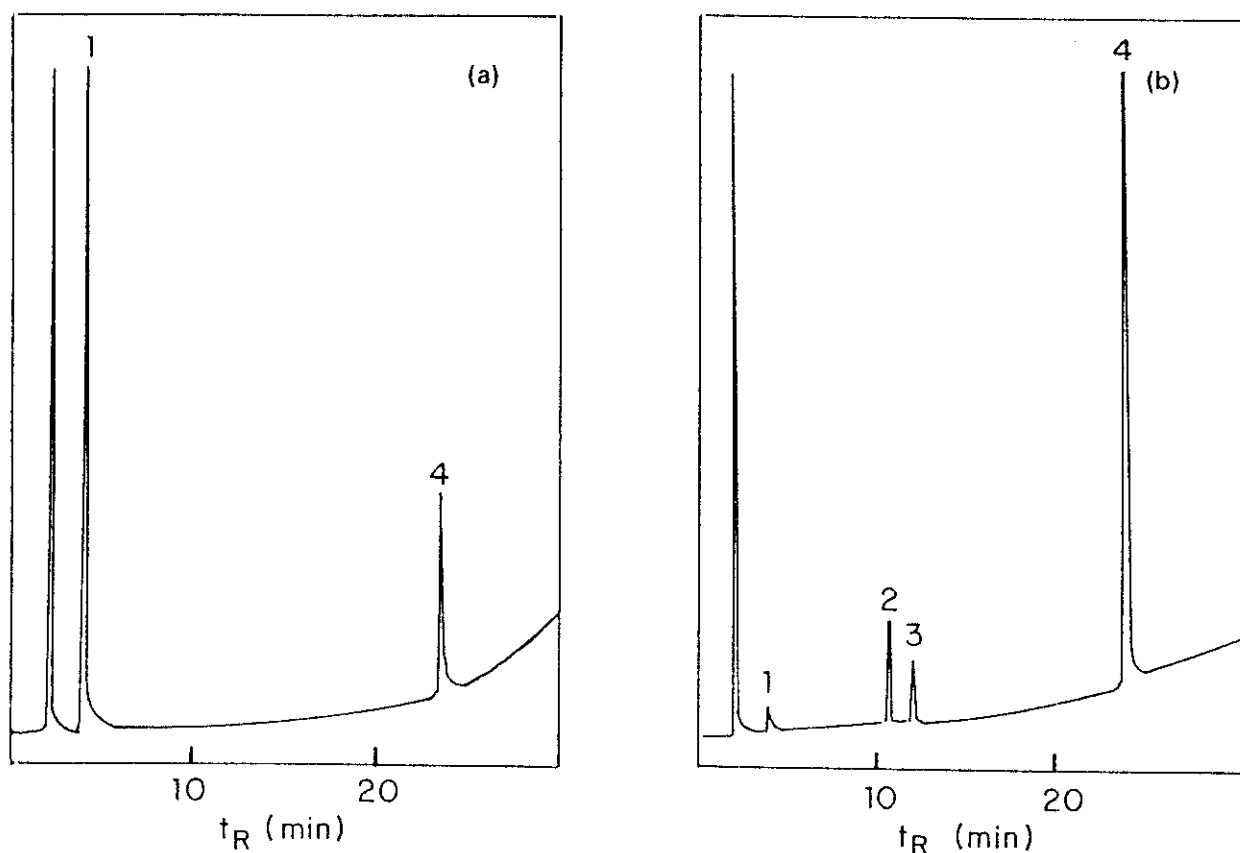


Fig. 1.17. Cromatografía de gases del producto obtenido por destilación a vacío en la síntesis del DEMG. (a) Primera fracción, (b) Segunda fracción.

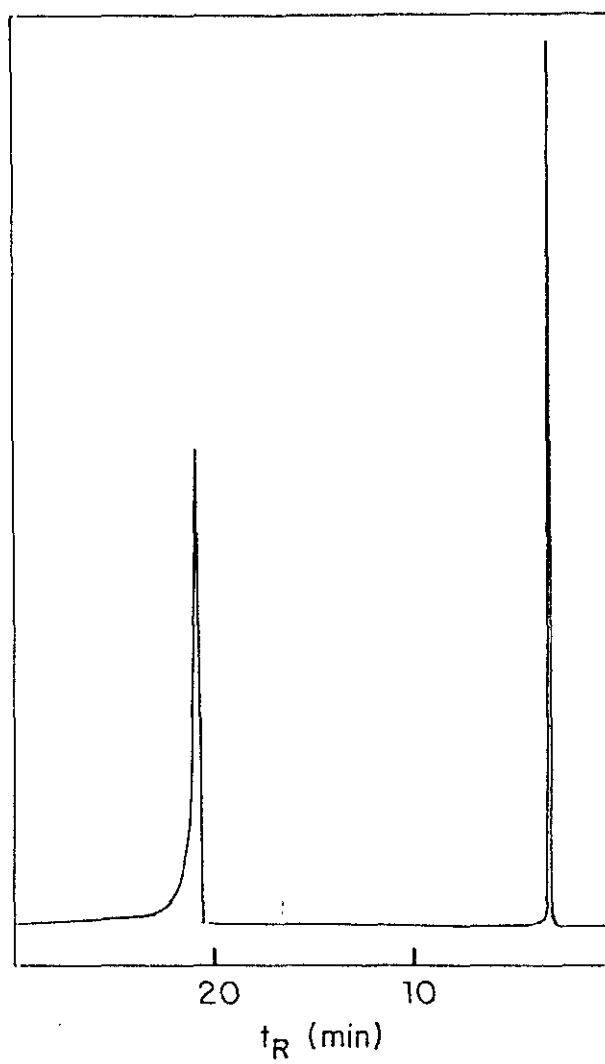


Fig. 1.18. Cromatografía de gases del DEMG.

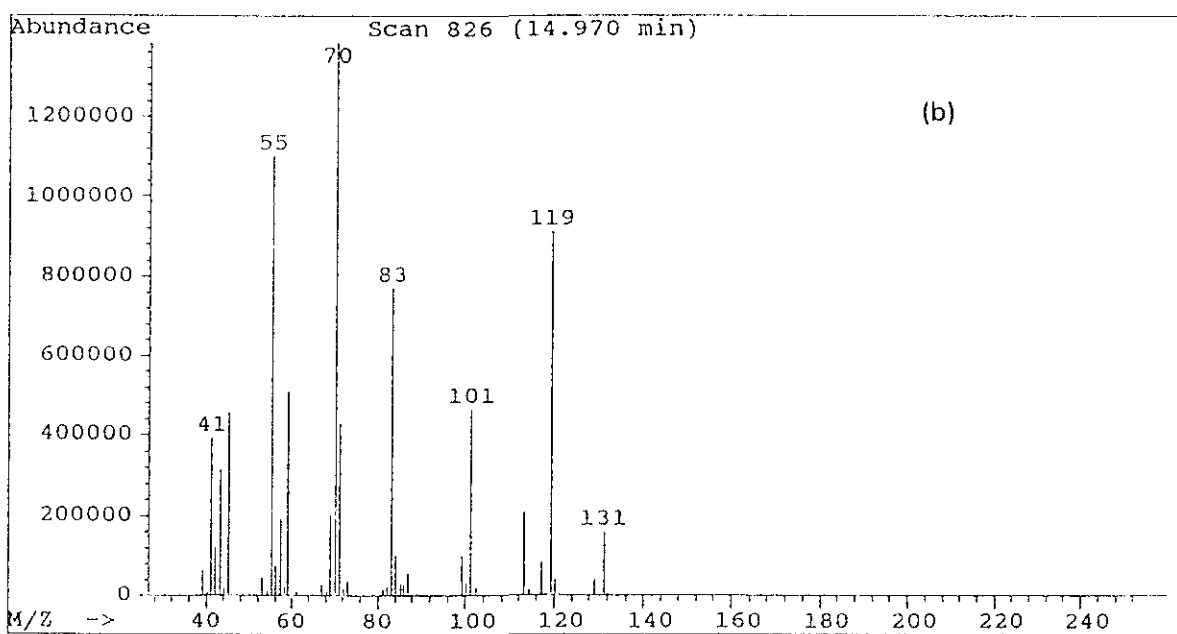
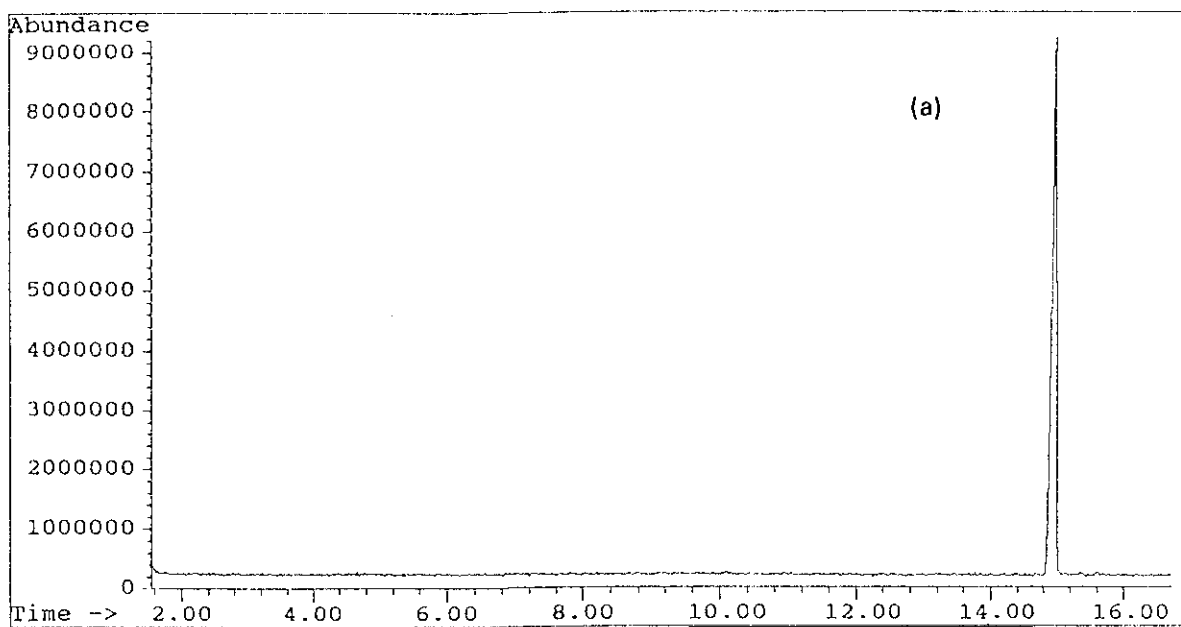


Fig. 1.19. Cromatografía de gases (a) y EM (b) del DEMG.

El producto obtenido en la destilación (dos fracciones) se analizó por cromatografía de gases en condiciones de temperatura programada (100°C-4°C/min-200°C), utilizando CHCl₃ como disolvente (tiempo muerto, $t_m = 1.9$ min) y una columna con las siguientes características: fase = OV-1, longitud = 22 m, diámetro interno = 0.22 mm y espesor de fase = 0.14 μ . La primera fracción (Fig 1.17a) está compuesta, fundamentalmente, por el diol EMG de partida (en exceso) con un tiempo de retención $t_R^1 = 3.9$ min (75%) y un segundo pico, $t_R^4 = 23.7$ min (16%), que se puede atribuir al dímero deseado. La segunda fracción (Fig. 1.17b) muestra un bajo porcentaje (1%) del diol (t_R^1) y un incremento importante en la proporción (80%) del dímero buscado (t_R^4), además de otros dos picos minoritarios con tiempos de retención: $t_R^2 = 10.5$ min (6%) y $t_R^3 = 11.8$ min (4%). Esta segunda fracción se purificó por cromatografía en columna, utilizando una mezcla hexano/AcOEt (1:1) como eluyente. Este proceso de purificación se siguió por cromatografía en capa fina, CCF, y por cromatografía de gases, obteniéndose un pico único con un tiempo de retención, $t_R = 20.6$ min (Fig. 1.18).

Una vez purificado, el producto se analizó por cromatografía de gases acoplada con espectrometría de masas, observándose un único pico a un tiempo de retención, $t_R = 14.9$ min (Fig. 1.19a). El EM (Fig. 1.19b) muestra fundamentalmente las fragmentaciones del grupo éter, así como pérdidas consecutivas de agua. Los picos más característicos son los siguientes: m/e (intensidad relativa) = 41(29), 45(33), 55(79), 59(37), 70(100), 83(62), 101(33), 119(66), 131(12).

La estructura del 3,3'-oxibis(2-etil-2-metil-propanol) se confirmó por las técnicas usuales de análisis orgánico.

El espectro de ¹H-RMN (300 MHz) en DMSO-d₆ se muestra en la Fig. 1.20a, en la que se pueden observar cinco grupos de señales. La primera, un singlete a $\delta = 0.74$ ppm, corresponde al grupo metilo (f) que se encuentra interpenetrada con un triplete a $\delta = 0.77$ ppm correspondiente al grupo metilo (e) del sustituyente etilo. La segunda, un cuádruplete desdoblado a $\delta = 1.24$ ppm, corresponde al grupo metileno (d) del sustituyente etilo. La tercera, singlete a $\delta = 3.10$ ppm, corresponde al metileno (c) unido al grupo éter. La cuarta, un multiplete, a $\delta = 3.17$ ppm corresponde al metileno (b) unido al grupo hidroxilo. La última y quinta señal, triplete a $\delta = 4.30$ ppm, corresponde a los

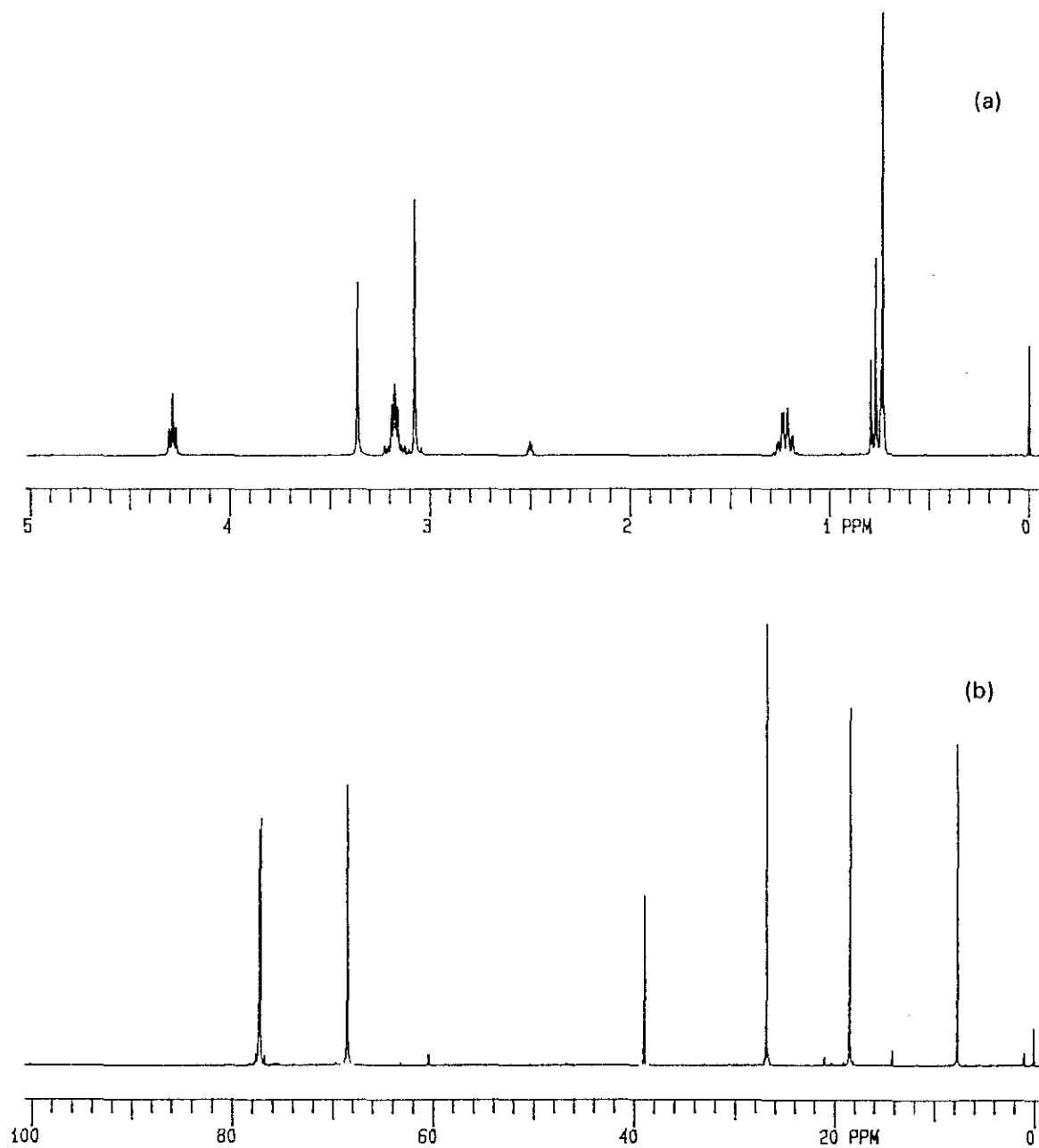
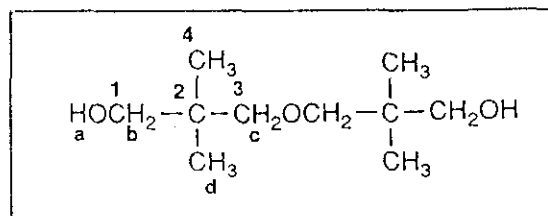


Fig. 1.20. Espectros de ^1H RMN (a) y ^{13}C RMN (b) del DEMG.

¹H del grupo hidroxilo (a).

El espectro de ¹³C-RMN (75 MHz) en CDCl₃ se muestra en la Fig. 1.20b, en donde se observan seis señales. La primera señal, cuadruplete en el espectro acoplado, a $\delta = 7.6$ ppm corresponde al metilo (5) del grupo etilo. La segunda, cuadruplete a $\delta = 18.4$ ppm, corresponde al grupo metilo (6). La tercera, cuadruplete, a $\delta = 26.8$ ppm corresponde al metileno (4) del grupo etilo. La cuarta, singlete a $\delta = 38.8$ ppm, corresponde al carbono cuaternario (2) de la molécula. La quinta, triplete a $\delta = 69.2$ ppm, corresponde al metileno (1) unido al grupo hidroxilo. La sexta, triplete a $\delta = 78.1$ ppm, corresponde al metileno (3) unido al grupo éter.

En el análisis por CG de los dímeros derivados del trimetilenglicol se observa, lógicamente, que a medida que aumenta el peso molecular, M, del dímero en cuestión, a igualdad de grupos polares y condiciones cromatográficas, aumenta el tiempo de retención (Tabla 1.6). Asimismo, las fragmentaciones en los EM de los dímeros son análogas, con unidades por encima o por debajo, dependiendo de la sustitución.

Tabla 1.6
Tiempo de retención (min) de los dímeros.

DIMERO	M	t _R (CG)	t _R (CG-EM)
DTMG	134	9.4	7.1
DDMG	190	13.6	10.2
DEMG	218	20.6	14.9

1.2.4.3 Reacción de Oligomerización del 3,3-dimetil-oxetano

Complementariamente a la síntesis descrita de los dímeros, se realizó un estudio de la reacción de oligomerización del 3,3-dimetiloxetano (DMO) en presencia del 3,3-dimetil-1,3-propanodiol (DMG), como agente de transferencia.

El DMO se purificó en línea de vacío, haciéndolo pasar sobre sucesivos espejos de sodio hasta que no se observó reacción con el metal y el DMG se purificó por recristalización en éter. El disolvente utilizado fue tetracloruro de carbono, CCl_4 , (MERCK) que se secó con CaH_2 y posteriormente se destiló a vacío.

Se realizaron tres experimentos, manteniendo una cantidad molar fija del DMO y variando la proporción del agente de transferencia, DMG. En los tres casos se utilizó H_2SO_4 (96%) como catalizador y 25 ml de CCl_4 . Las relaciones molares utilizadas fueron las siguientes:

Tabla 1.7

Relaciones molares en la reacción de oligomerización del 3,3'-dimetil-oxetano.

DMG/DMO	H_2SO_4 (moles)	$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{DMO}$
0.5	2.65×10^{-3}	0.10
1.0	3.06×10^{-3}	0.15
3.0	2.65×10^{-3}	0.10

El método operativo fue similar al anteriormente descrito para la obtención de los dímeros. No obstante, antes de añadir el oxetano, se calentó para disolver el diol en el CCl_4 (no se disuelve, sólo se funde) y después, una vez adicionado el DMO, se bajó la temperatura a 40-50°C, manteniéndola hasta el día siguiente. Se adicionó CaH_2 y se tomaron muestras de la masa de reacción, que se disolvieron en CHCl_3 (MERCK) para su análisis por cromatografía de gases. Este análisis se realizó en condiciones de temperatura

programada ($80^{\circ}\text{C}-4^{\circ}\text{C}/\text{min}-250^{\circ}\text{C}$), siendo las características de la columna utilizada las siguientes: fase = OV-1, longitud = 24 m, diámetro interno = 0.22 mm y espesor de fase = $0.3\ \mu$.

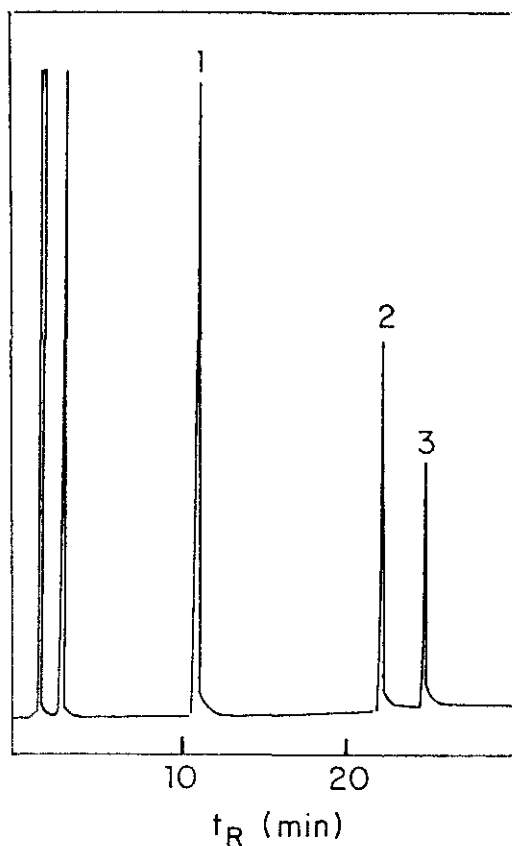


Fig. 1.21. Cromatografía de gases para la relación DMG/DMO = 1, elegida como representativa del estudio de la relación de oligomerización del DMO.

Los cromatogramas obtenidos (Fig. 1.21 para la relación DMG/DMO = 1, elegida como representativa) muestran la existencia de tres productos (además del DMG de partida) con tiempos de retención: $t_R^1 = 10.6\ \text{min}$, $t_R^2 = 20.8\ \text{min}$ y $t_R^3 = 23.2\ \text{min}$, cuyo análisis cuantitativo dio los resultados reflejados en la Tabla 1.8

Tabla 1.8

Análisis cuantitativo de los tres picos cromatográficos obtenidos en la reacción de oligomerización del DMO.

DMG/DMO	$t_R^1 = 10.6 \text{ min}$	$t_R^2 = 20.8 \text{ min}$	$t_R^3 = 23.2 \text{ min}$
	Área (%)	Área (%)	Área (%)
0.5	65.2	19.8	2.8
1.0	75.7	14.0	8.9
3.0	79.4	13.5	6.2

Con objeto de obtener información sobre la estructura de estos tres compuestos, se realizó un análisis por CG-EM en condiciones ligeramente distintas de temperatura programada (110°C - $5^\circ\text{C}/\text{min}$ - 250°C), siendo las características de la columna: fase = CP-SIL 5CB, longitud = 50 m, diámetro interno = 0.22 mm y espesor de fase = 0.2μ . El espectrómetro de masas acoplado fue un AEI MS-30, modificado con material VG. Los cromatogramas obtenidos en los tres experimentos (Fig. 1.22) son similares, variando únicamente la proporción de los tres picos cromatográficos. No obstante, conviene señalar que el tercer pico (t_R^3) en este análisis CG-EM se solapa con el segundo (t_R^2) y por tanto se distingue peor que en el análisis por CG convencional. Los EM correspondientes a cada uno de estos tres picos se muestran en la Fig. 1.23. El pico $t_R^1 = 10.6 \text{ min}$ (Fig. 1.23a) se pudo identificar como el 3,3'-oxibis(2,2-dimetilpropanol), por comparación con el EM correspondiente al dímero DDMG (Fig. 1.13b) aislado y adecuadamente caracterizado (Apartado 1.2.4.2.B). De este modo, una revisión de los datos cuantitativos (Tabla 1.8) pone de manifiesto que la proporción de este dímero aumenta significativamente al aumentar la cantidad del agente de transferencia. Relaciones DMG/DMO más bajas podrían haber puesto de manifiesto con mayor relieve dicha dependencia.

Los otros dos picos, $t_R^2 = 20.8 \text{ min}$ y $t_R^3 = 23.2 \text{ min}$, no pueden ser identificados con precisión a partir del análisis de sus respectivos EM (Fig. 1.23b y c), pero podrían corresponder, respectivamente, al trímero y tetrámero lineales que se forman como subproductos en este tipo de reacciones. No obstante, resulta de interés resaltar que

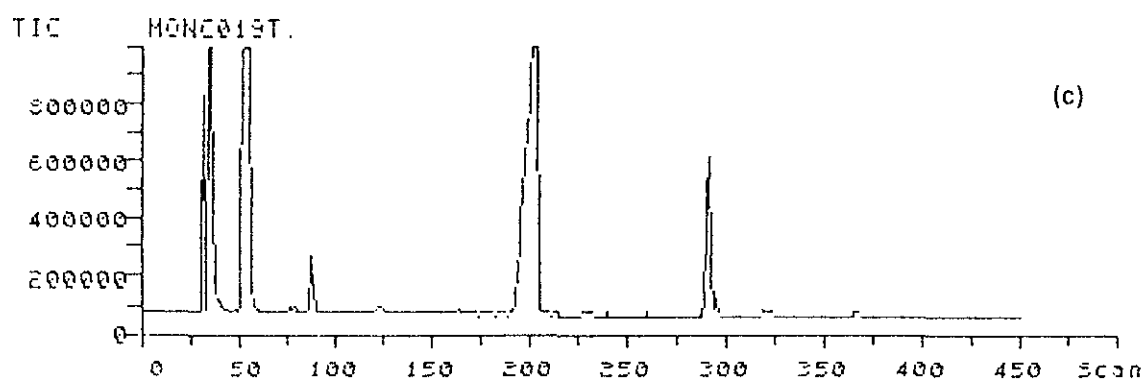
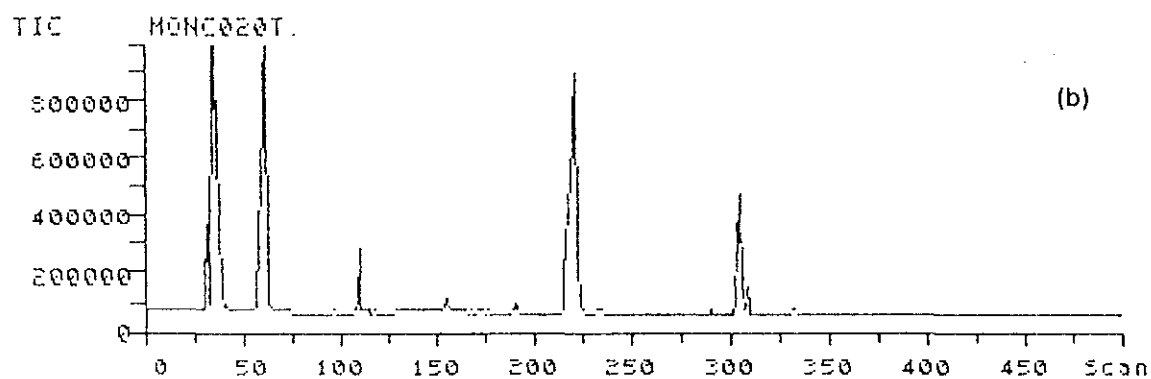
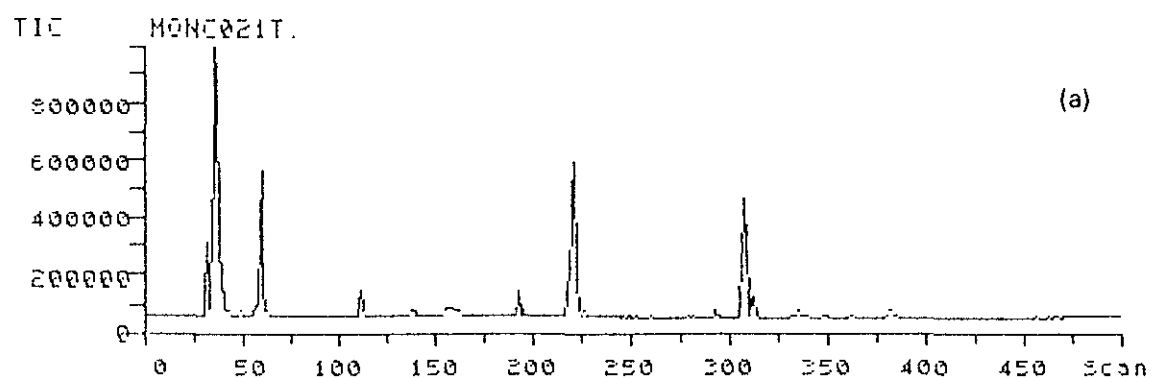


Fig. 1.22. Cromatografía de gases (análisis CG-EM) para las relaciones DMG/DMO: 0.5 (a), 1.0 (b) y 3.0 (c), en el estudio de la relación de oligomerización del DMO.

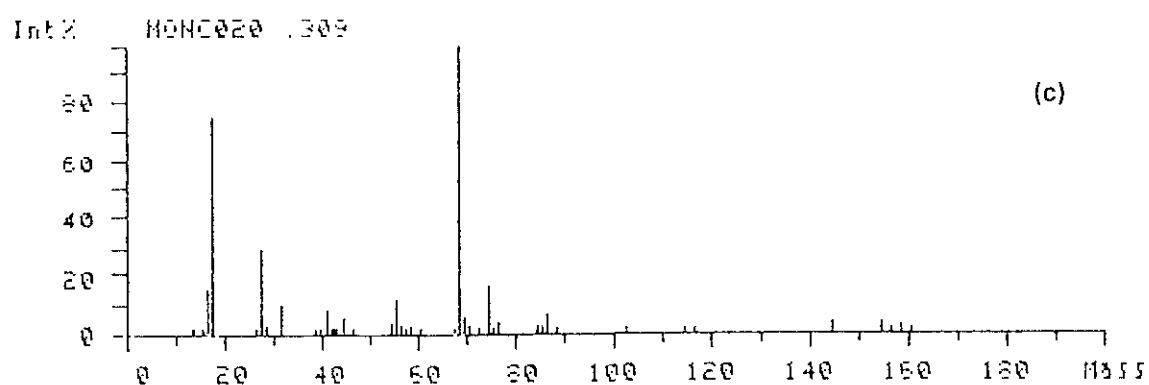
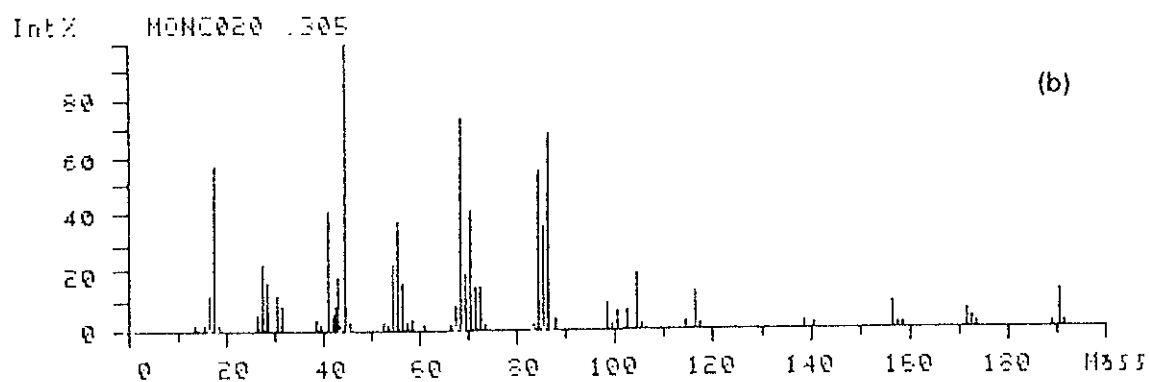
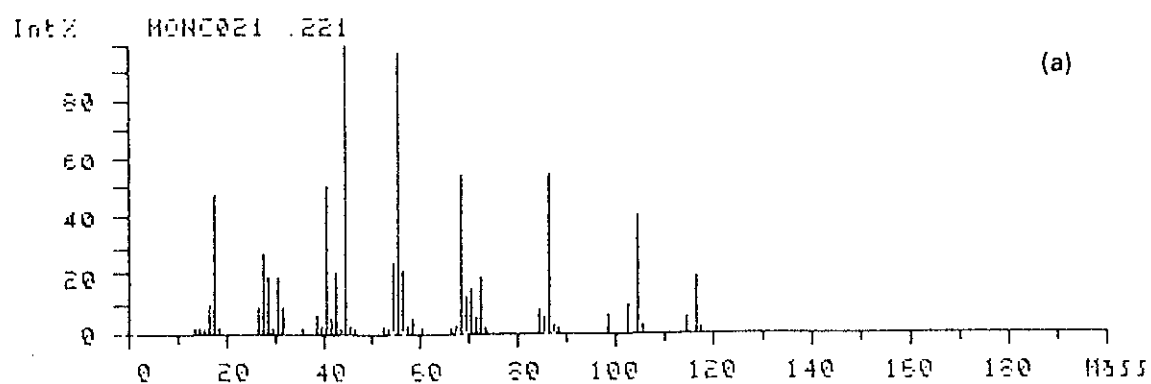


Fig. 1.23. Espectros de masas (análisis CG-EM) de los tres picos cromatográficos con tiempos de retención: $t_R^1 = 10.6$ min (a), $t_R^2 = 20.8$ min (b) y $t_R^3 = 23.2$ min (c) en CG convencional.

ninguno de estos dos picos corresponde al pico con mayor tiempo de retención (Fig. 1.16b) detectado en la síntesis del dímero DDMG (Apartado 1.2.4.2.B). Además, en esta última se obtiene otro producto adicional (Fig. 1.16a) con un tiempo de retención menor que el del dímero, lo cual, a efectos de productos esperados en esta reacción, resulta más difícil de explicar. En definitiva, el dímero es el producto mayoritario, tanto en la síntesis del DDMG (Apartado 1.2.4.2.B) como en el estudio de la reacción de oligomerización (Apartado 1.2.4.3), aunque ambas difieren significativamente en los subproductos obtenidos.

1.3 SINTESIS DE POLIBIBENZOATOS

1.3.1 INTRODUCCION: POLICONDENSACION

Los tres tipos principales de reacciones más utilizadas para la síntesis de poliésteres son:

- (a) Esterificación directa
- (b) Apertura de ciclos (lactonas)
- (c) Intercambio de éster (transesterificación)

El procedimiento más adecuado cuando se trata de ácidos aromáticos es la transesterificación, en la que los poliésteres son sintetizados por reacciones de intercambio, principalmente entre dioles y diésteres de ácidos dicarboxílicos. Los ácidos aromáticos, poco solubles y de elevados puntos de fusión, no condensan fácilmente por el método directo, mientras que sus ésteres, además de ser purificados con mayor facilidad, poseen puntos de fusión más bajos, lo cual permite la producción de fundidos

homogéneos de los reactivos. Así, se suelen utilizar ésteres de alcoholes como metanol y etanol, por su facilidad de obtención y porque además en la reacción se desprenden productos muy volátiles y fácilmente eliminables del medio de reacción⁶³.

Estos procesos de síntesis se caracterizan por producirse en etapas sucesivas, teniendo las especies intermedias prácticamente la misma reactividad que los monómeros. Los pesos moleculares son bajos al principio, aumentando progresivamente conforme avanza la reacción y existiendo la posibilidad de unión de dos macromoléculas en crecimiento con el consiguiente incremento del peso molecular⁶⁴. Además, son reacciones en las que los catalizadores no actúan como iniciadores al principio de la reacción, sino que su función es aumentar la velocidad del proceso, actuando realmente como catalizadores de la reacción de esterificación en cada una de las etapas de crecimiento de la macromolécula.

La obtención de poliésteres mediante el método de policondensación requiere la existencia de, al menos, dos grupos funcionales reactivos en la unidad monomérica. De este modo, los monómeros bifuncionales conducen a polímeros lineales, cuyo peso molecular está limitado por la estequiometría imperfecta de los reactivos y por la dificultad de reacción entre grupos debido al enorme incremento en la viscosidad del medio conforme avanza la polimerización. A su vez, un factor crítico en las reacciones de polimerización en fundido es las altas temperaturas empleadas, necesarias para la obtención de polímeros de alto peso molecular. Resulta de interés señalar que el peso molecular alcanzado se encuentra condicionado por la tendencia a la formación de ciclos, tanto por parte de los monómeros como de las macromoléculas en crecimiento⁶⁵. Es característico de muchos poliésteres la existencia de un equilibrio entre las macromoléculas lineales y oligoésteres cíclicos^{66,67}, estando favorecidos éstos cuando las temperaturas son elevadas. Se producen cuando la estructura de los reactivos es tal que está permitida la formación de ciclos de 5 ó 6 eslabones y, en algunos casos, esta reacción es predominante sobre la polimerización lineal. Los anillos de 7, 8 y 9 eslabones aparecen, en pequeñas cantidades, en casi todas las reacciones, y cuando las condiciones son extremas se han encontrado ciclos de hasta 10 eslabones. Estos productos cíclicos se forman principalmente por procesos de intercambio entre segmentos de las moléculas de poliéster, aunque, en alguna proporción, ocurren también por reacciones entre grupos

finales o directamente de los materiales de partida. Su aparición está muy influida por la temperatura y es prácticamente independiente del tipo de polimerización empleado⁶⁸.

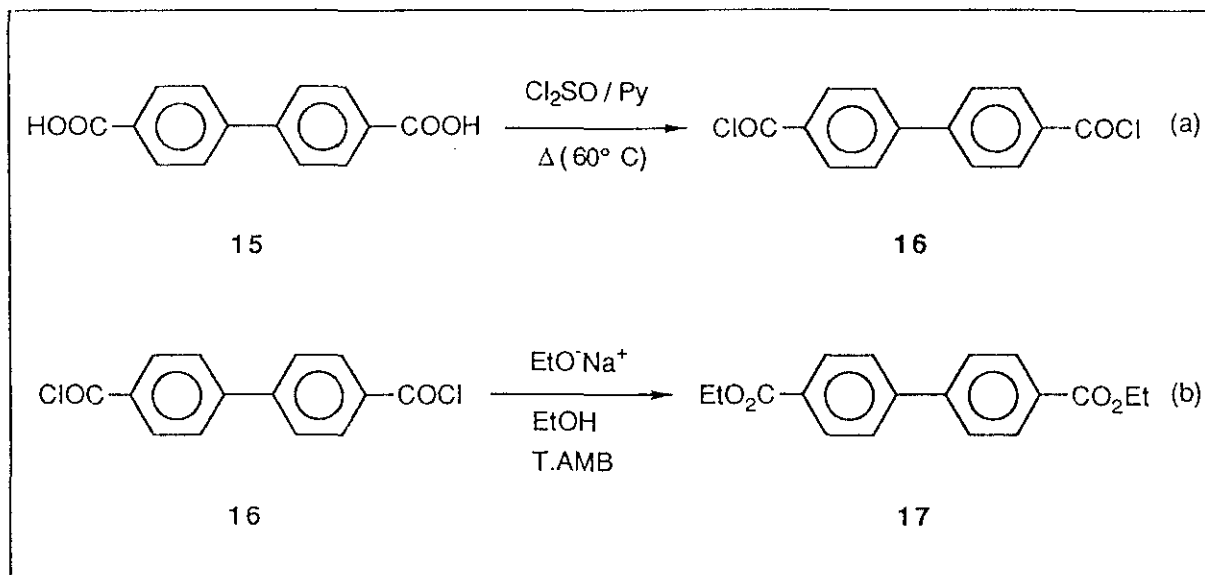
Las reacciones de policondensación se pueden realizar en bloque o en disolución. En la polimerización en bloque, la mezcla de monómeros y catalizador se calienta hasta fusión, eliminando el componente volátil producido a medida que transcurre la reacción. Se suele trabajar en atmósfera inerte o bien a vacío, para evitar la acción del oxígeno atmosférico y facilitar la eliminación del producto volátil de la reacción. Asimismo, en las reacciones en disolución, el compuesto volátil se elimina por vacío o burbujeo de un gas inerte. Además, es necesario que los monómeros, catalizador y, en su caso, disolventes, se encuentren exentos de impurezas, especialmente de las de tipo monofuncional, que pueden detener la reacción antes de alcanzar pesos moleculares elevados⁶⁹.

Los catalizadores de este tipo de reacciones son los empleados convencionalmente para las reacciones de transesterificación en Química Orgánica. De este modo, existe una gran variedad de catalizadores como son: carbonatos, hidruros, alcanóatos y alcóxidos de sodio, litio, calcio, zinc, magnesio y titanio; haluros organomagnésicos y alcóxidos complejos.

1.3.2 METODO EXPERIMENTAL

Se han sintetizado poliésteres derivados del ácido *p,p'*-bibenzoico (4,4'-bifenildicarboxílico), puesto que dicha unidad mesógena es un elemento estructural bien conocido para la síntesis de cristales líquidos termotrópicos⁷⁰. Previamente a la obtención de estos poliésteres fue necesaria la síntesis del dicloruro del ácido *p,p'*-bibenzoico y, a partir del él, del correspondiente diéster etílico⁷¹.

La obtención del dicloruro (**16**) se llevó a cabo mediante el siguiente método operativo (Esquema 1.12a): Al ácido 4,4'-bifenildicarboxílico (**15**) (0.25 mol) se le añaden 137 ml de cloruro de tionilo, previamente purificado por destilación, y unas gotas de piridina destilada sobre hidróxido potásico. Se mantiene el sistema con agitación en baño de agua a una temperatura de 60°C, durante un tiempo de reacción de, aproximadamente,



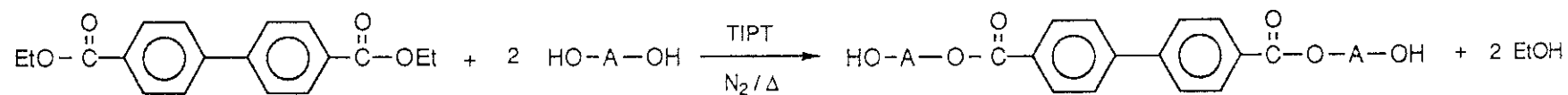
Esquema 1.12. Síntesis del dicloruro (a) y diéster etílico (b) del ácido 4,4'-bifenildicarboxílico.

cinco horas. Se deja agitando a temperatura ambiente hasta el día siguiente, y entonces se añaden 400 ml de benceno seco. Se elimina el disolvente a vacío y el dicloruro obtenido se emplea, sin recrystalizar, en la posterior síntesis del éster dietílico. El rendimiento de la reacción es del 96%.

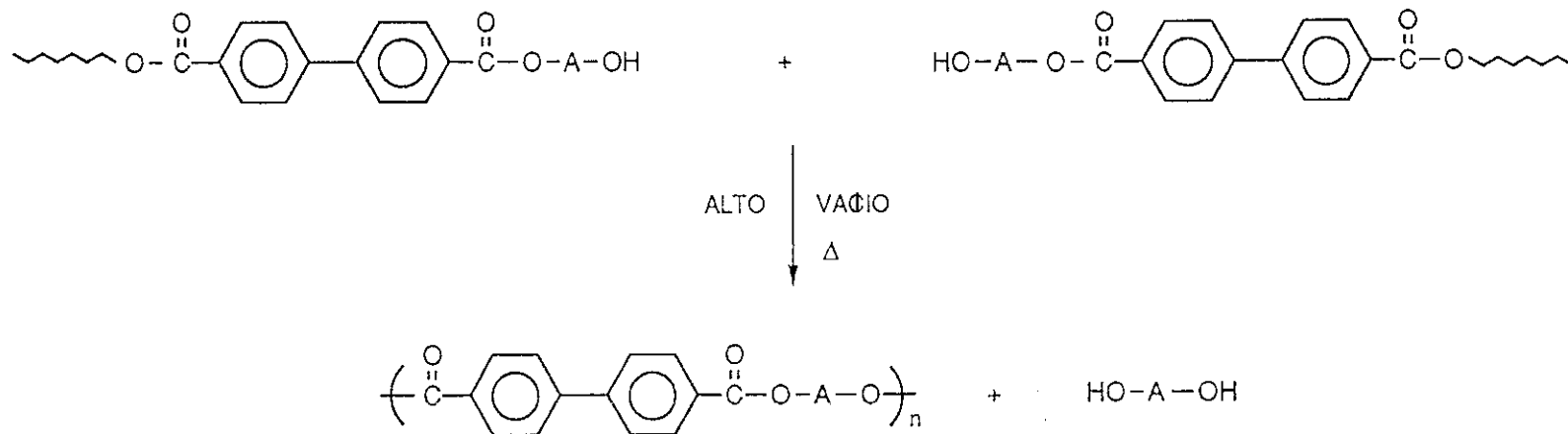
La obtención del diéster etílico (17) se llevó a cabo por reacción del dicloruro (16) con una disolución de etóxido sódico en etanol a temperatura ambiente (Esquema 1.12b), siendo la reacción prácticamente instantánea. Al día siguiente, una vez eliminado el etanol, se añade cloroformo y se filtran las sales. El filtrado se concentra y el producto obtenido se recrystaliza en etanol. El rendimiento de la reacción es del 98%.

En el presente trabajo, la preparación de los polibibenzoatos se ha llevado a cabo a partir del éster dietílico (17) del ácido 4,4'-bifenildicarboxílico y el dialcohol correspondiente, mediante una reacción de transesterificación seguida de policondensación. Se ha seguido en líneas generales el método descrito por Smith y col.⁷², aunque se han variado algunas de las condiciones experimentales con objeto de obtener polímeros de peso molecular elevado. Como catalizador se ha utilizado titanato de tetraisopropilo, TIPT, (Carlo Erba), dado su excelente rendimiento en este tipo de reacciones⁷³.

Transesterificación



Policondensación



Esquema 1.13. Proceso de polimerización en la síntesis de los polibenzoatos, en donde A = espaciador variable.

El proceso de polimerización puede describirse en dos etapas (Esquema 1.13). La primera, denominada etapa de transesterificación, consiste en la preparación de un prepolímero capaz de reaccionar en la etapa de policondensación. Para ello se hace reaccionar el diol correspondiente con el éster dietílico del ácido *p,p'*-bibenzoico, en presencia del catalizador y eliminando continuamente el etanol producido en la reacción. Este paso se llevó a cabo en atmósfera inerte (N₂), manteniendo la temperatura de reacción a 170°C, con agitación vigorosa y constante, hasta que no se observó desprendimiento de etanol. Después, se elevó la temperatura de reacción, manteniéndola *aproximadamente durante una hora*.

En la segunda etapa el prepolímero se somete a calentamiento (220°C) en alto vacío (0.5 mm de Hg), produciéndose una reacción de policondensación entre las moléculas, con el consiguiente desprendimiento del diol de partida que se elimina continuamente del medio de reacción. Este proceso se mantuvo hasta que no se observó desprendimiento del diol. Finalmente, con objeto de incrementar en lo posible el peso molecular del polímero resultante, se elevó la temperatura hasta 260°C, manteniéndola durante, *aproximadamente, 2 horas*.

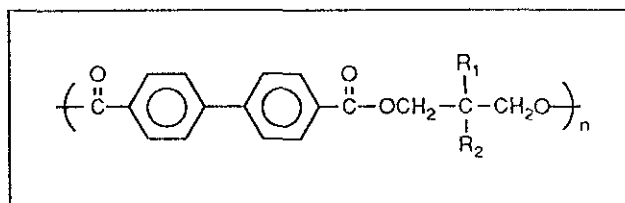
La masa de reacción se dejó enfriar a vacío hasta temperatura ambiente. Después, con el fin de eliminar restos de catalizador y material de bajo peso molecular, los polímeros se disolvieron en cloroformo y se precipitaron con metanol, recogién dose a continuación por filtrado. Posteriormente, se secaron a vacío.

La determinación de la viscosidad de los poliésteres obtenidos se realizó en un viscosímetro Ubbelohde, utilizando cloroformo como disolvente y a una temperatura de 25°C.

Los polibibenzoatos obtenidos a partir de la condensación del ácido 4,4'-bifenildicarboxílico con dioles simples se detallan en la Tabla 1.9.

Tabla 1.9

Polibibenzoatos derivados de dioles simples

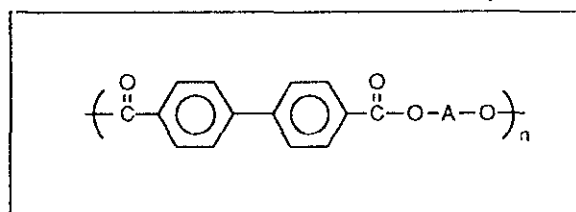


Polímero	R ₁	R ₂	[η] (dl/g)	R (%)
PDMTMB	Me	Me	0.19	93
PDETMB	Et	Et	0.15	91

Los poliésteres obtenidos por condensación del ácido *p,p'*-bifenildicarboxílico con el 1,7-heptanodiol y con dímeros diólicos se detallan en la Tabla 1.10.

Tabla 1.10

Polibibenzoatos derivados de dímeros diólicos y del 1,7-heptanodiol



Polímero	Espaciador (A)	[η] (dl/g)	R(%)
P7MB	-OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ O-	1.03	95
PDTMB	-OCH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ CH ₂ O-	1.05	95
PDMDTMB	Me Me	0.23	99
	-OCH ₂ CCH ₂ OCH ₂ CCH ₂ O-		
PEMDTMB	Me Me	0.41 *	95
	Et Et		
	Me Me	0.50 *	
	-OCH ₂ CCH ₂ OCH ₂ CCH ₂ O-		

* Dos fracciones de distinto peso molecular.

1.3.3 CARACTERIZACION ESTRUCTURAL

La caracterización estructural de los poliésteres se llevó a cabo por ^1H -RMN y ^{13}C -RMN, utilizando un espectrómetro Varian XL-300, en cloroformo- d_6 como disolvente.

1.3.3.1 *Poli(p,p'-bibenzoato de 2,2-dimetiltrimetileno) (PDMTMB) y Poli(p,p'-bibenzoato de 2,2-dietiltrimetileno) (PDETMB)*

Los espectros correspondientes se muestran en las Figs. 1.24 (PDMTMB) y 1.25 (PDETMB). Las Tablas 1.11 y 1.12 presentan la asignación de las diferentes señales en ^1H -RMN y ^{13}C -RMN, respectivamente.

Tabla 1.11

Asignación de señales en los espectros de ^1H -RMN (Figs. 1.24a y 1.25a) de los poliésteres PDMTMB y PDETMB

protón	PDMTMB		PDETMB	
	δ_{exp} (ppm)	multipl.	δ_{exp} (ppm)	multipl.
a	4.30	s	4.40	s
b	--	--	1.61	c
c	1.21	s	1.02	t
d	7.90*	AB**	7.84*	AB**

* Desplazamiento químico del centro del sistema

** Sistema de espines tipo AB

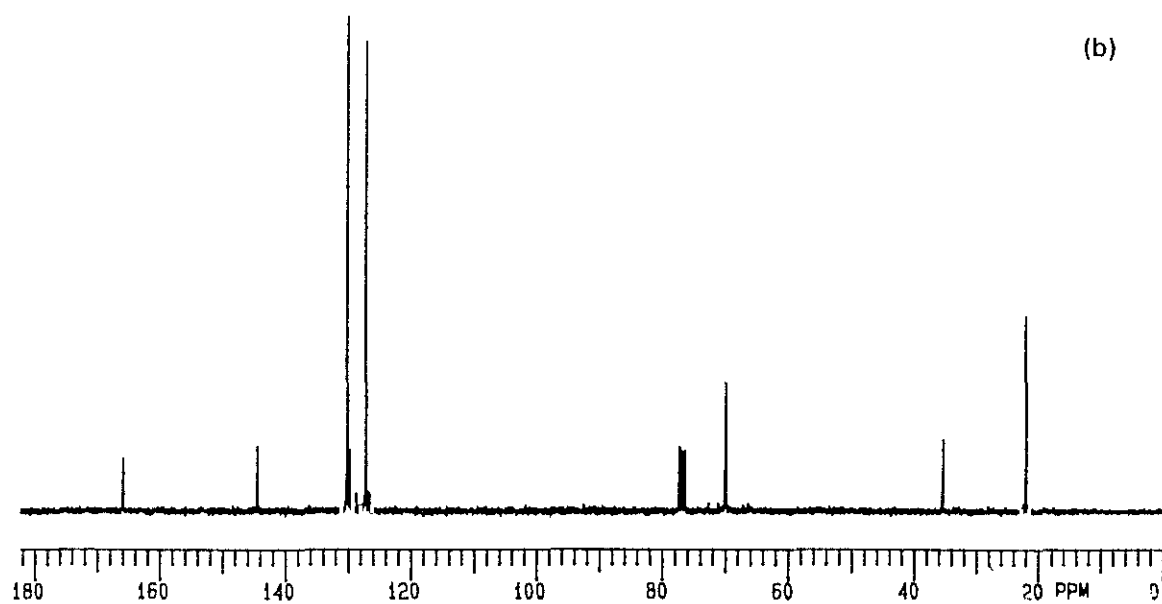
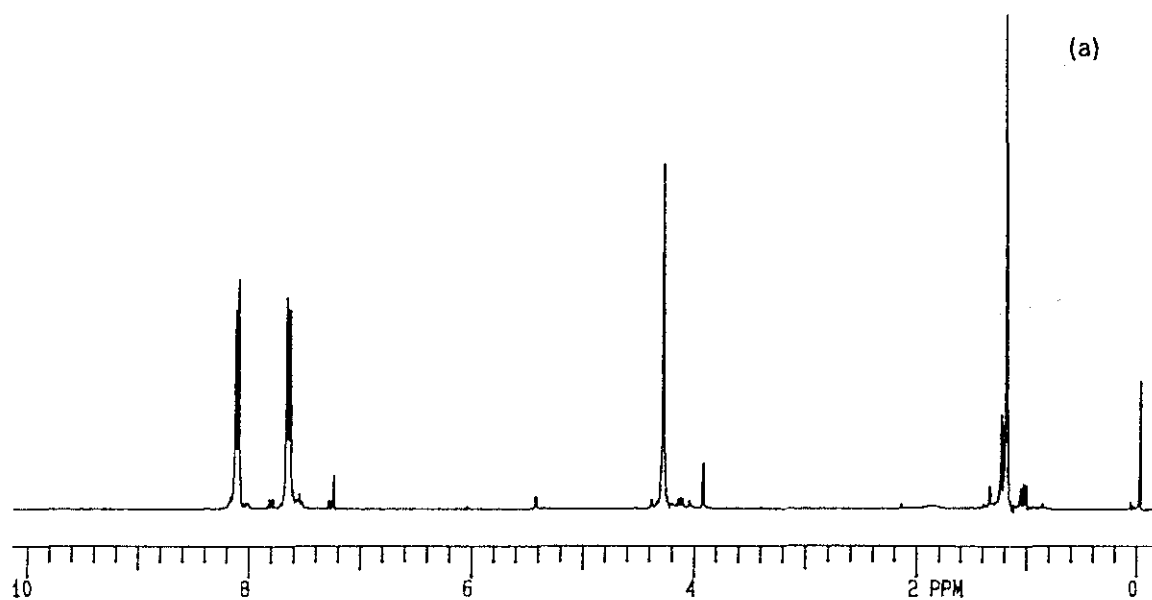
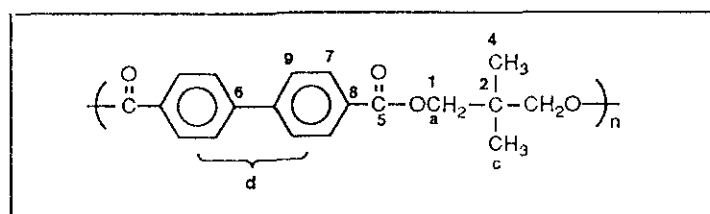


Fig.1.24 Espectros de ¹HRMN (a) y ¹³CRMN (b) del PDMTMB.

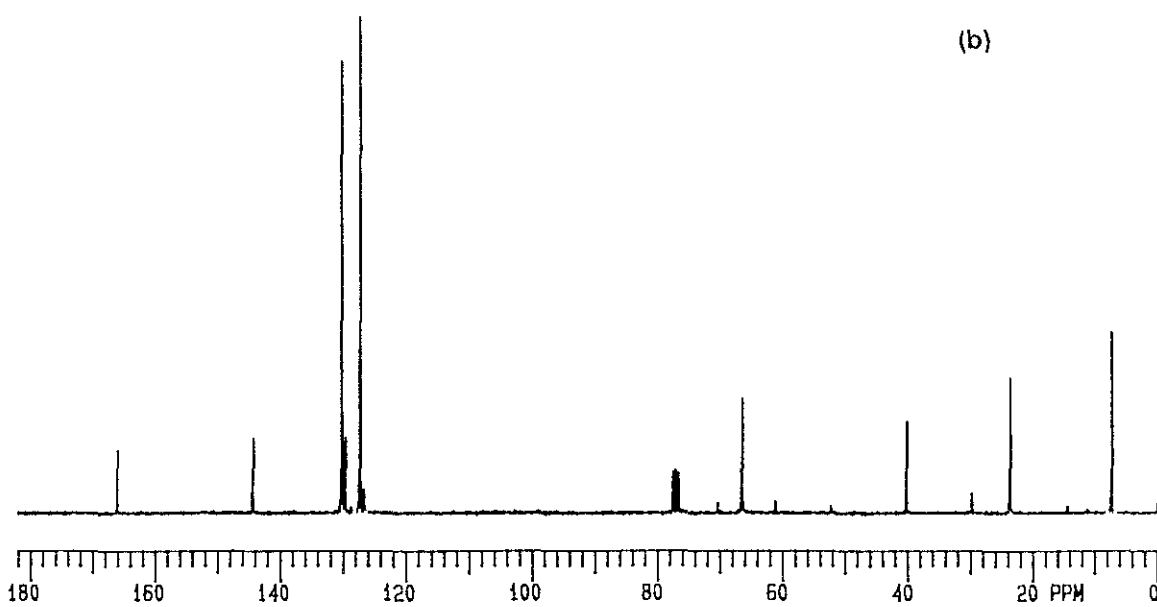
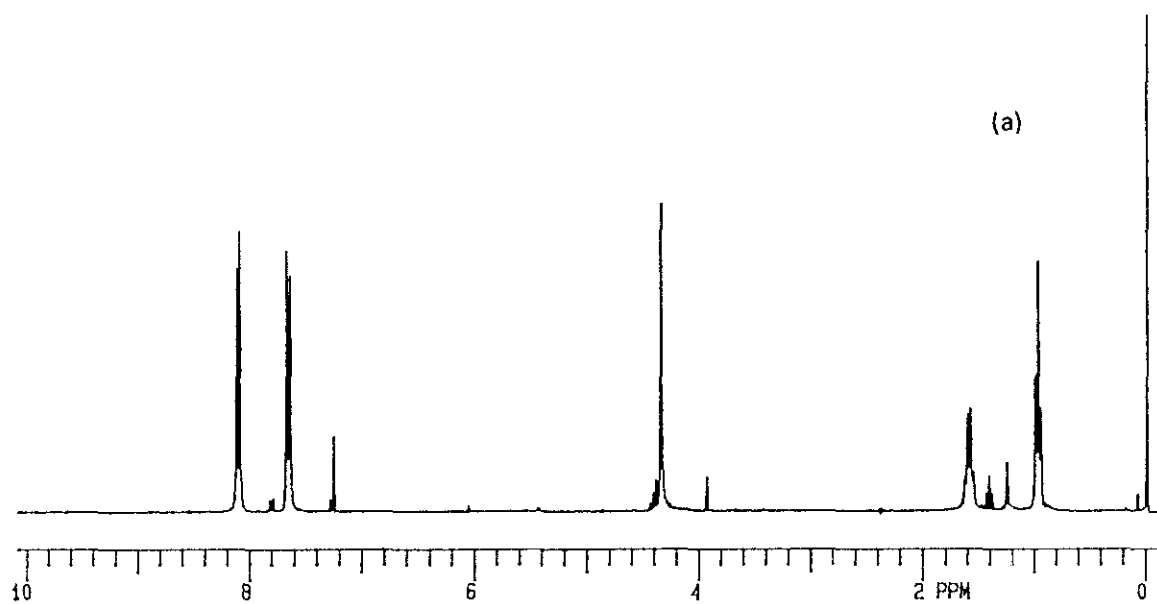
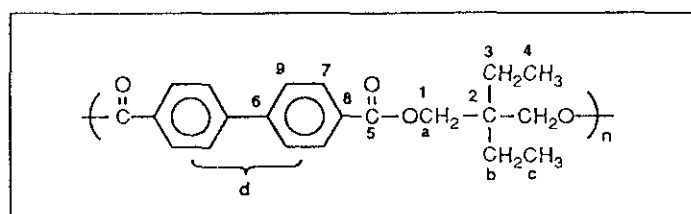


Fig.1.25 Espectros de ^1H RMN (a) y ^{13}C RMN (b) del PDETMB.

Tabla 1.12

Asignación de señales en los espectros de ^{13}C -RMN (Figs. 1.24b y 1.25b) de los poliésteres PDMTMB y PDETMB.

carbono	PDMTMB		PDETMB	
	δ_{exp} (ppm)	δ_{calc}^* (ppm)	δ_{exp} (ppm)	δ_{calc}^* (ppm)
1	69.6	75.4	66.4	70.4
2	35.1	39.3	40.1	58.1
3	--	--	23.6	22.1
4	21.7	19.6	7.2	9.0
5	165.6	166.8	166.0	166.8
6	144.1	145.9	144.4	145.9
7	129.8	130.2	130.2	130.2
8	129.5	129.6	129.6	129.6
9	126.9	127.4	127.3	127.4

* Ref. 74

1.3.3.2 Poli(*p,p'*-bibenzoato de heptametileno) (P7MB) y Poli(*p,p'*-bibenzoato de oxibis(trimetileno)) (PDTMB)

Los correspondientes espectros se muestran en las Figs. 1.26 (P7MB) y 1.27 (PDTMB). Las Tablas 1.13 y 1.14 presentan la asignación de las diferentes señales en ^1H -RMN y ^{13}C -RMN, respectivamente.

Tabla 1.13

Asignación de señales en los espectros de ^1H -RMN (Figs. 1.26a y 1.27a) de los poliésteres P7MB y PDTMB.

protón	P7MB		PDTMB	
	δ_{exp} (ppm)	multipl.	δ_{exp} (ppm)	multipl.
a	4.36	t	3.63	t
b	1.82	q	2.07	q
c	1.49	m	4.46	t
d	7.89*	AB**	7.86*	AB**

* Desplazamiento químico del centro del sistema.

** Sistema de espines tipo AB.

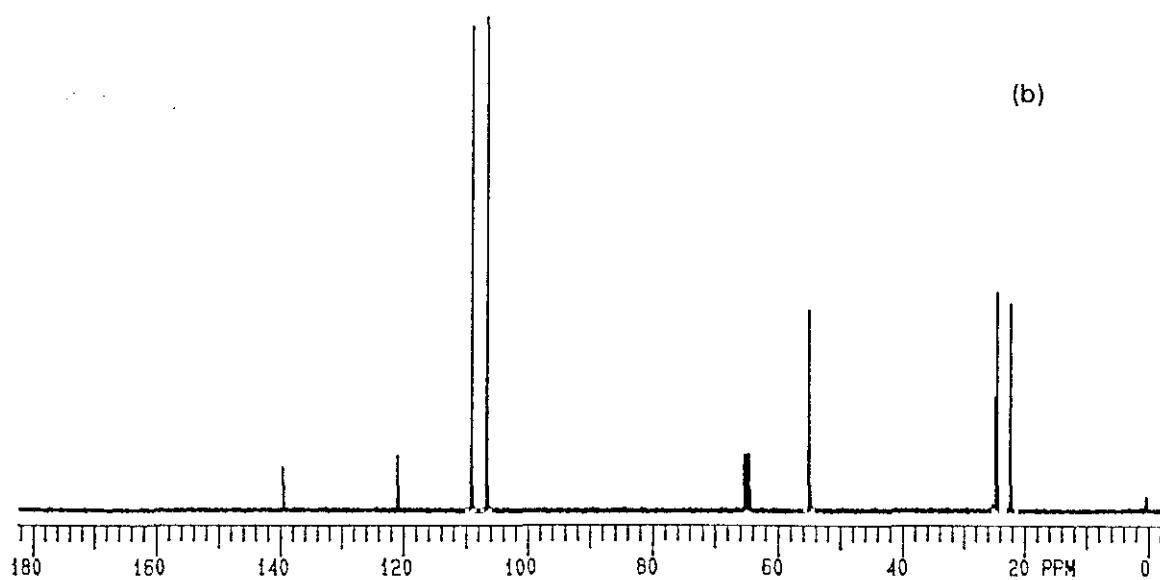
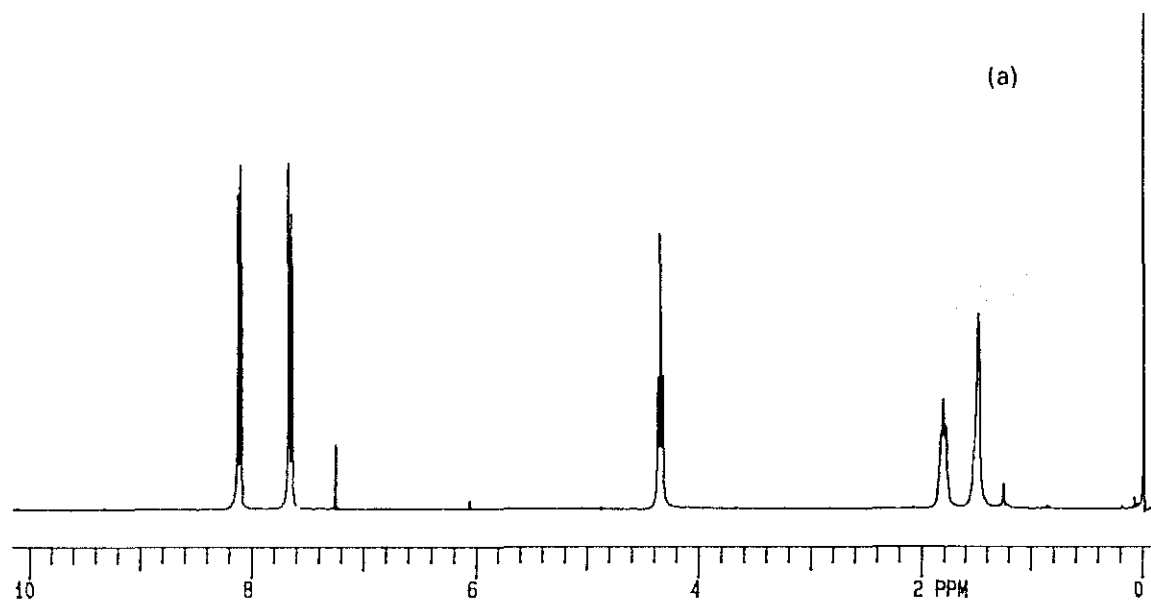
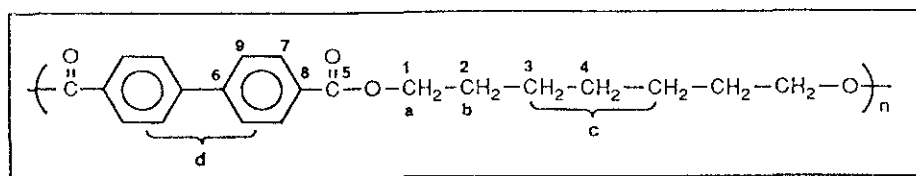


Fig.1.26 Espectros de ^1H RMN (a) y ^{13}C RMN (b) del P7MB.

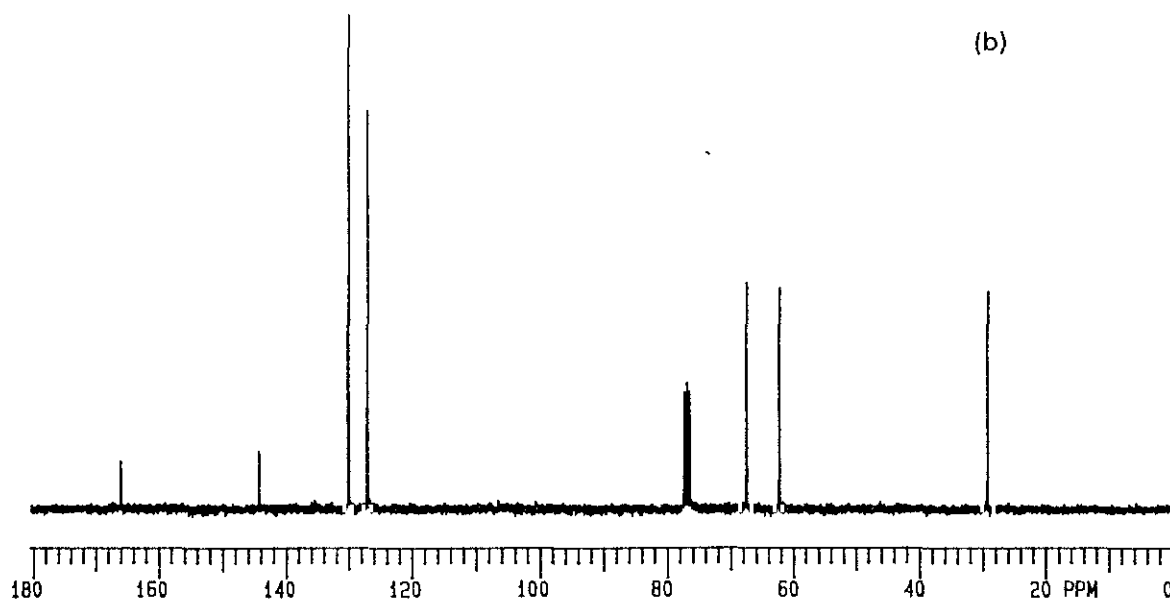
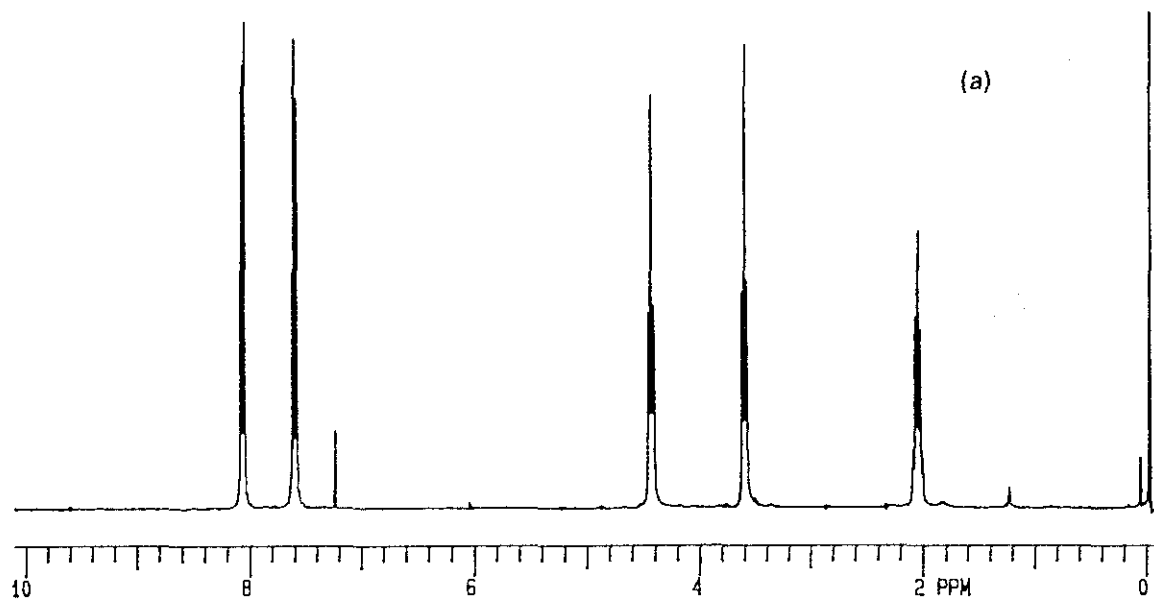
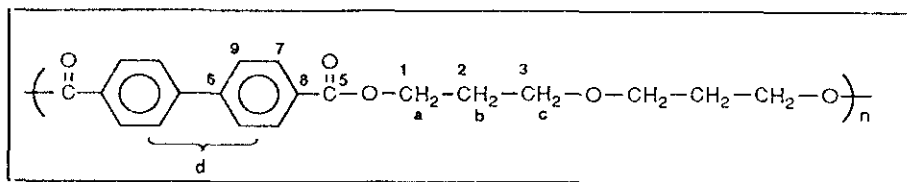


Fig.1.27 Espectros de ^1H RMN (a) y ^{13}C RMN (b) del PDTMB.

Tabla 1.14

Asignación de señales en los espectros de ^{13}C -RMN (Figs. 1.26b y 1.27b) de los poliésteres P7MB Y PDTMB.

carbono	P7MB		PDTMB	
	δ_{exp} (ppm)	δ_{calc}^* (ppm)	δ_{exp} (ppm)	δ_{calc}^* (ppm)
1	65.1	67.9	62.4	64.2
2	28.6	29.9	29.4	30.6
3	25.9	26.5	67.6	66.4
4	28.9	29.7	--	--
5	166.3	166.8	166.2	166.8
6	144.3	145.9	144.3	145.9
7	130.1	130.2	130.2	130.2
8	129.9	129.6	130.2	129.6
9	127.2	127.4	127.2	127.4

* Ref. 74

1.3.3.3 Polí[p,p'-bibenzoato de oxibis(2,2-dimetiltrimetileno)] (PDMDTMB) y Polí[p,p'-bibenzoato de oxibis(2-etil-2-metiltrimetileno)] (PEMDTMB)

Los correspondientes espectros se muestran en las Figs. 1.28 (PDMDTMB) y 1.29 (PEMDTMB). Las Tablas 1.15 y 1.16 presentan la asignación de las diferentes señales en ^1H -RMN y ^{13}C -RMN, respectivamente.

Tabla 1.15

Asignación de señales en los espectros de ^1H -RMN (Figs. 1.28a y 1.29a) de los poliésteres PDMDTMB y PEMDTMB.

protón	PDMDTMB		PEMDTMB	
	δ_{exp} (ppm)	multipl.	δ_{exp} (ppm)	multipl.
a	3.29	s	3.30	?
b	4.17	s	4.20	s
c	1.04	s	0.98	s
d	--	--	1.47	c
e	--	--	0.88	t
f	7.84 [*]	AB ^{**}	7.83 [*]	AB ^{**}

^{*} Desplazamiento químico del centro del sistema

^{**} Sistema de espines tipo AB

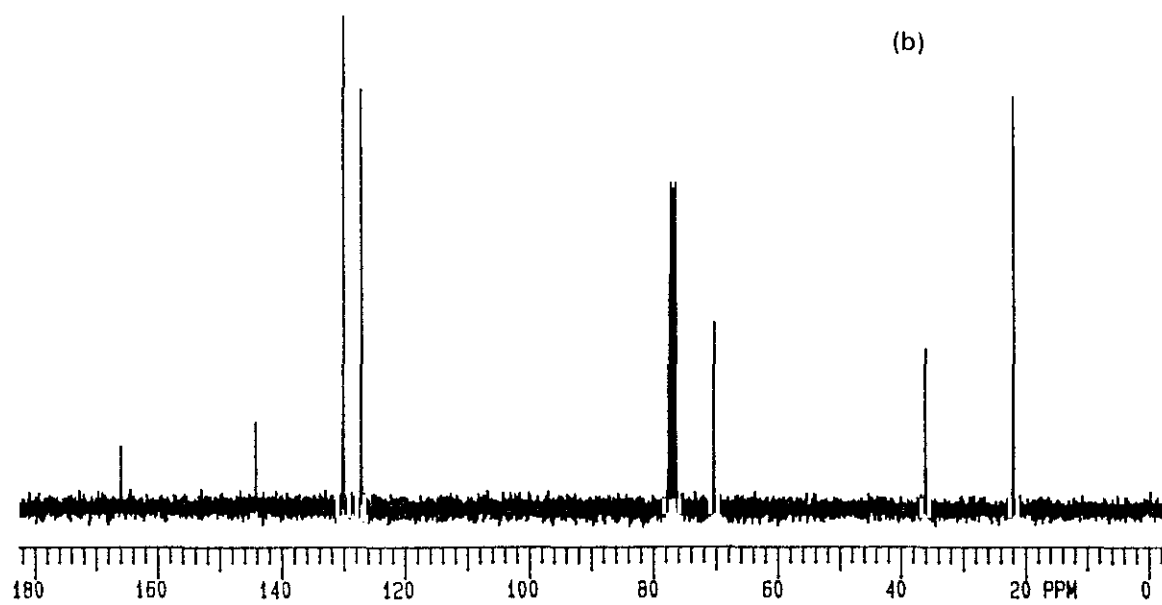
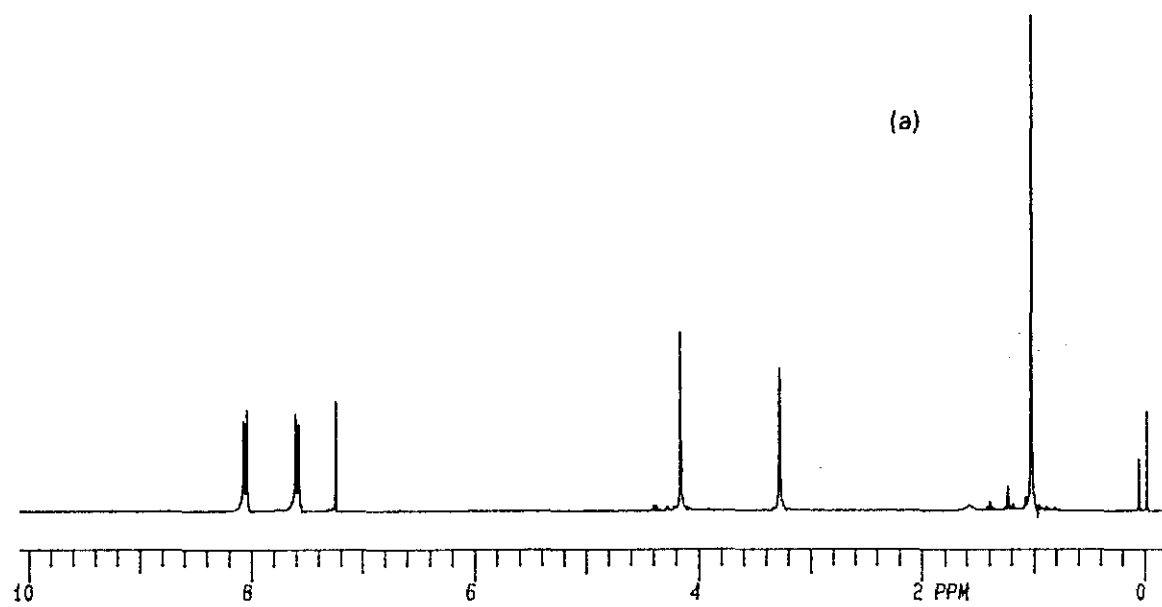
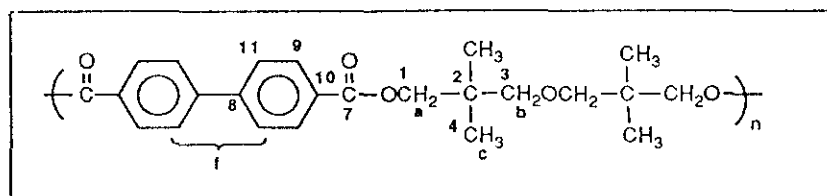


Fig.1.28. Espectros de ^1H RMN (a) y ^{13}C RMN (b) del PDMDTMB.

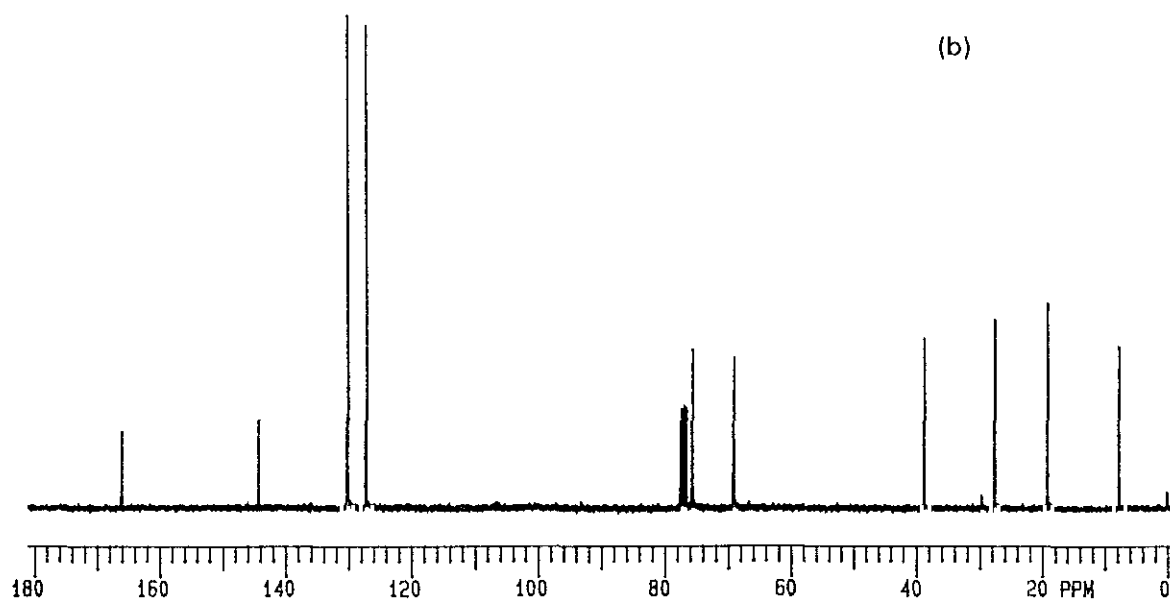
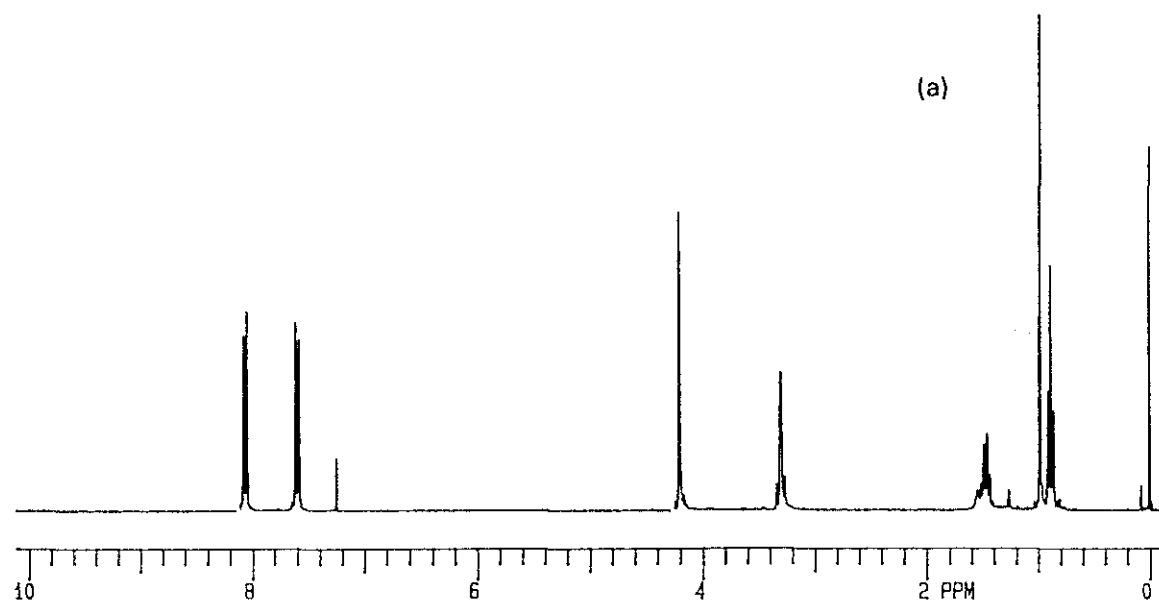
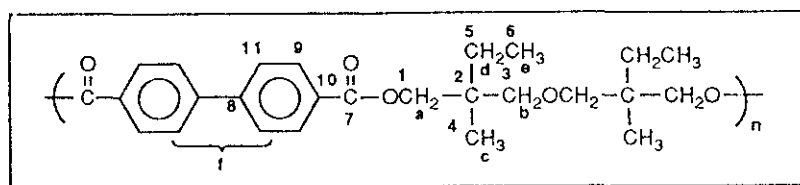


Fig.1.29. Espectros de ^1H RMN (a) y ^{13}C RMN (b) del PEMDTMB.

Tabla 1.16

Asignación de señales en los espectros de ^{13}C -RMN (Figs. 1.28b y 1.29b) de los poliésteres PDMDTMB y PEMDTMB.

carbono	PDMDTMB		PEMDTMB	
	δ_{exp} (ppm)	δ_{calc} * (ppm)	δ_{exp} (ppm)	δ_{calc} * (ppm)
1	70.6	75.5	69.1	73.0
2	36.2	40.4	38.7	49.8
3	76.6	78.3	75.7	75.8
4	22.1	19.7	19.1	17.2
5	--	--	27.5	24.7
6	--	--	7.8	8.7
7	166.1	166.8	166.1	166.8
8	144.3	145.9	144.3	145.9
9	130.3	130.2	130.3	130.2
10	130.1	129.6	130.1	129.6
11	127.2	127.4	127.2	127.4

* Ref. 74

1.4 SOLUBILIDAD. PARAMETRO DE SOLUBILIDAD

1.4.1 SOLUBILIDAD DE POLIMEROS

Una disolución de un polímero es una dispersión molecular uniforme de un soluto macromolecular en un disolvente, generalmente de mucho más bajo peso molecular⁷⁵. La solubilidad es una medida de la extensión en la que los dos componentes puros en la disolución pueden ser mezclados homogéneamente, y se puede expresar en términos de la masa más grande de polímero que se puede disolver en una masa o volumen de disolvente a una temperatura determinada.

El proceso de disolución de un polímero puro empieza con la penetración de las moléculas del disolvente en el polímero. Generalmente, este proceso requiere más energía y es más lento si el polímero es cristalino que si es amorfo. El polímero próximo a la superficie se hincha para acomodar las moléculas del disolvente, y las macromoléculas se liberan desde la superficie, difundiéndose en la fase líquida. Si no se excede el límite de

solubilidad, el sistema llega a ser homogéneo. La extensión del proceso de disolución depende especialmente de la temperatura, naturaleza química del soluto y disolvente, peso molecular del polímero y grado de cristalinidad en polímeros semicristalinos. Sin embargo, existe una excepción a esta descripción dada. Si el polímero es una red entrecruzada, puede embeber disolvente e hincharse pero sólo hasta una extensión limitada. Puesto que todas las unidades estructurales en el polímero están interconectadas por enlaces químicos, existe un punto a partir del cual las unidades no pueden ser dispersadas más con la adición continuada de disolvente. Si este límite se sobrepasa, el estado de equilibrio consiste en un sistema de dos fases que contiene un gel polímero saturado y el exceso de disolvente. Generalmente, los polímeros son menos solubles en un líquido específico que sus análogos de bajo peso molecular; la solubilidad de la mayoría de los polímeros disminuye a medida que aumenta su peso molecular. Por otro lado, al igual que en mezclas de sustancias de bajo peso molecular, la solubilidad de los polímeros aumenta al aumentar la temperatura.

El dicho "Similar disuelve a similar" ("*Similia similibus solvantur*") se aplica a disoluciones polímeras, así como a mezclas donde los componentes son moléculas pequeñas. Por ejemplo, los líquidos polares son mejores disolventes para los polímeros polares que los líquidos no polares, y los líquidos aromáticos disuelven mejor los polímeros predominantemente aromáticos que los líquidos alifáticos. También, la disolución se encuentra favorecida cuando existen interacciones específicas, tales como enlaces de hidrógeno, entre disolvente y polímero.

La solubilidad de los polímeros es un aspecto importante, tanto por razones prácticas como teóricas. Así, la solubilidad es una consideración fundamental para establecer las condiciones de polimerización. Asimismo, las disoluciones poliméricas se utilizan ampliamente en procesos como en el hilado de fibras y el estirado de filmes a partir de la disolución. La utilidad de aditivos, tales como plastificantes, antioxidantes y colorantes, depende de su solubilidad en el polímero. La solubilidad de un polímero es, también, un factor importante en las industrias de recubrimiento y adhesivos. Además, los pesos moleculares y otras propiedades de las macromoléculas individuales se determinan a partir de medidas en disolución, como la dispersión de luz, osmometría, cromatografía de permeación de gel y viscosimetría de disoluciones diluidas. Por otra

parte, hay algunas aplicaciones en las que la solubilidad del polímero no es deseable, en cuyo caso resulta importante conocer la solubilidad con el fin de determinar cómo minimizar la mezcla. Por ejemplo, el hinchamiento y fractura debido a la presencia de disolventes puede conducir a cambios no deseados en el polímero.

1.4.2 PARAMETRO DE SOLUBILIDAD

El método del parámetro de solubilidad es un procedimiento para predecir solubilidades de polímeros amorfos y, aunque con menos justificación, de polímeros semicristalinos. El concepto de parámetro de solubilidad apareció en 1916, cuando Hildebrand⁷⁶ señaló que el orden de solubilidad de un soluto dado en una serie de disolventes está determinado por las presiones internas de los disolventes. En 1931, Scatchard⁷⁷ introdujo el concepto de "*densidad de energía cohesiva*" (CED) en las teorías de Hildebrand, identificando esta cantidad como la energía de vaporización por centímetro cúbico. La densidad de energía cohesiva (CED) es una propiedad importante de los polímeros porque representa una estimación de las fuerzas intramoleculares y, por tanto, de la cohesión molecular, la cual determina en gran medida las propiedades físicas del polímero. La CED es igual, pero con signo contrario, a la energía potencial de un centímetro cúbico de material⁷⁸. Posteriormente, Hildebrand⁷⁹ aportó un tratamiento comprensivo de este concepto, relacionándolo con el parámetro de solubilidad. De este modo, el parámetro de solubilidad, δ , se define como la raíz cuadrada de la densidad de energía cohesiva (ecuación [1.8]), siendo un valor numérico que identifica el comportamiento de solubilidad de disolventes específicos.

$$\delta = (CED)^{1/2} \quad [1.8]$$

Además de su importancia en la teoría de disoluciones⁷⁹, el parámetro de solubilidad o la CED han sido correlacionados con gran número de propiedades físicas^{78,80,81}. Por otra parte, el concepto de parámetro de solubilidad es de gran interés para predecir la miscibilidad de líquidos, la solubilidad de polímeros, la adsorción en superficies sólidas, la compatibilidad de polímeros y los fenómenos de dispersión⁸².

A partir de su definición⁷⁹, el parámetro de solubilidad se puede calcular como la raíz cuadrada de la CED (ecuación [1.8]), es decir de la energía cohesiva, E^{coh} , por unidad de volumen, necesaria para separar totalmente las moléculas de un sistema. En el caso de líquidos volátiles, E^{coh} se considera generalmente como la energía de vaporización, E_v . De esta forma, el parámetro de solubilidad puede ser calculado a través de calor de vaporización por mol, ΔH_v , que se utiliza para compensar la energía potencial y el trabajo de volumen (ecuación [1.9]).

$$\delta = \left(\frac{E^{coh}}{V} \right)^{1/2} = \left(\frac{E_v}{V} \right)^{1/2} = \left(\frac{(\Delta H_v - RT)}{V_m} \right)^{1/2} \quad [1.9]$$

en donde V_m es el volumen molar y RT es el trabajo de volumen por mol. Así pues, para sustancias volátiles el parámetro de solubilidad puede determinarse fácilmente a partir del calor de vaporización. El volumen molar del líquido (V_m) viene dado por la expresión:

$$V_m = \frac{\text{peso mol.}}{\text{densidad}} \quad [1.10]$$

Sin embargo, los polímeros no pueden ser vaporizados sin descomposición, ya que, por su tamaño, tienen enormes energías cohesivas. Por ello, no es posible la medida de su calor de vaporización para calcular el parámetro de solubilidad a partir de la ecuación [1.9]. De este modo, los métodos usuales⁷⁸ de determinación del parámetro de solubilidad de polímeros están basados en el estudio de algunas propiedades relacionadas con la magnitud de las interacciones polímero-disolvente. En este sentido, Gee⁸³ estudió el hinchamiento de polímeros entrecruzados, encontrando que es máximo en disolventes que tienen la misma densidad de energía cohesiva que el polímero y señaló la analogía entre los coeficientes de hinchamiento y las viscosidades intrínsecas para la evaluación del parámetro de solubilidad. Las viscosidades intrínsecas están relacionadas con el coeficiente de expansión de la macromolécula, el cual está influido por las interacciones termodinámicas entre los segmentos de cadena y sus alrededores. De ahí que la viscosidad intrínseca sea una medida indirecta de las interacciones polímero-disolvente, ya que un incremento en la calidad termodinámica del disolvente corresponde a un polímero más expandido y, por tanto, a una mayor viscosidad intrínseca.

Otra forma de evaluar el parámetro de solubilidad consiste en suponer que la viscosidad intrínseca es una función gaussiana de la forma⁸⁴:

$$[\eta] = [\eta]_{\max} \exp [V_s (\delta_s - \delta_p)^2] \quad [1.11]$$

en donde V_s y δ_s son el volumen molar y el parámetro de solubilidad del disolvente, respectivamente. Una representación de esta ecuación reordenada, $[\ln([\eta]_{\max} / [\eta]) / V_s]^{1/2}$ vs δ_s , permite obtener, a partir del punto de intersección con el eje de abscisas, el valor del parámetro de solubilidad del polímero, δ_p .

Un análisis termodinámico revela la importancia del parámetro de solubilidad en la solubilidad de un polímero. La energía libre del proceso de mezcla de un polímero y disolvente viene dada por la expresión:

$$\Delta F_{mez} = \Delta H_{mez} - T \Delta S_{mez} \quad [1.12]$$

donde ΔF_{mez} , ΔH_{mez} y ΔS_{mez} son, respectivamente, la energía libre, el calor y la entropía de mezcla. La energía libre, ΔF_{mez} , en la ecuación [1.12] debe de ser negativa para que tenga lugar el proceso de disolución. La entropía de mezcla, ΔS_{mez} , es siempre positiva, así que ΔH_{mez} , el calor de mezcla, determina si la mezcla ocurrirá o no espontáneamente. Si ΔH_{mez} es cero o negativa, la solubilidad del polímero es espontánea, existiendo varios grados de hinchamiento, formación de gel y posiblemente, disolución. Por otro lado, si ΔH_{mez} es positiva, su valor tiene que ser menor que $T\Delta S_{mez}$ para que tenga lugar la disolución.

La expresión para ΔH_{mez} derivada de la teoría del parámetro de solubilidad^{79, 85} viene dada por:

$$\Delta H_{mez} = V_s (\delta_s - \delta_p)^2 v_p \quad [1.13]$$

donde V_s es el volumen molar del disolvente, y v_p es la fracción en volumen del polímero. Esta expresión muestra que cuando los valores de los parámetros de solubilidad del polímero (δ_p) y disolvente (δ_s) se aproximan, ΔH_{mez} disminuye hasta cero, y es de esperar que los sistemas que se mezclan con pequeños calores tengan alta o completa miscibilidad. Luego, aplicando el criterio de los parámetros de solubilidad, el grado de mezcla de un polímero con el disolvente depende de la diferencia entre δ_s y δ_p , resultando

como criterio general de solubilidad⁷⁹:

$$|\delta_s - \delta_p| < 2 - 3 (\text{cal/cm}^3)^{1/2} \quad [1.14]$$

Por lo tanto, este tratamiento tiene la ventaja de poder predecir la solubilidad de polímeros sin necesidad de determinar los parámetros termodinámicos del sistema, siempre que sea posible estimar el parámetro de solubilidad.

Una vez conocidos los parámetros de solubilidad de diferentes disolventes y del material, se pueden elegir los mejores disolventes para el sistema, teniendo en cuenta que el disolvente y polímero interaccionan y que existen fuerzas intermoleculares en el sistema polimérico. El concepto de parámetro de solubilidad es más aplicable a polímeros amorfos que a semicristalinos, los cuales son muy difíciles de disolver a temperatura ambiente. No obstante, los parámetros de solubilidad suministran información sobre la penetración de moléculas pequeñas, tales como tintes en estructuras cristalinas fibrosas. Así, por ejemplo, son de gran utilidad en el tintado de fibras sintéticas. Igualmente, los parámetros de solubilidad han sido muy útiles en la formulación de recubrimientos y en la determinación de las propiedades fundamentales de los materiales⁸⁶. El conocimiento de los parámetros de solubilidad de los disolventes y filmes es importante, ya que estos parámetros aportan información concerniente a la compatibilidad de los materiales en disolución o durante la evaporización de disolventes en el curso del secado y endurecimiento de recubrimientos.

Por otro lado, el parámetro de solubilidad se puede estimar por medio de métodos empíricos. En estos métodos se supone que, al igual que otras propiedades físicas como, por ejemplo, la refracción molar, el parámetro de solubilidad es una propiedad aditiva que se puede calcular sumando las contribuciones de los grupos químicos que forman la unidad base de la estructura del polímero. De este modo, es posible predecir el parámetro de solubilidad a partir de las denominadas "*constantes de atracción molar*", G_i , de los diversos grupos de la unidad estructural que se repite, mediante la expresión:

$$\delta = \frac{d \sum G_i}{M_o} \quad [1.15]$$

siendo d y M_o la densidad y el peso molecular de la unidad estructural del polímero,

respectivamente. Existen principalmente dos tablas de valores para las constantes de atracción molar: la de Small⁸⁷ (derivada de la medida de calores de vaporización) y la de Hoy⁸⁸ (derivada de la medida de presiones de vapor). Ambas dan valores similares para las contribuciones debidas al grupo metileno, pero difieren fundamentalmente en el valor asignado a los grupo metilo y carbono tetrasustituido. Además de estos, existe también el método de Van Krevelen y Hoftyzer⁸⁹ basado en la estimación del parámetro de solubilidad a partir de valores F_i para las contribuciones de átomos (C, H, N, O y halógenos) y efectos constitucionales (tales como dobles o triples enlaces... etc.), mediante la expresión:

$$\delta = \frac{F_i}{V} \quad [1.16]$$

siendo V el volumen del polímero, calculado a partir de los datos de peso molecular y densidad.

El uso de un parámetro de solubilidad individual presenta el inconveniente de no tener en cuenta las interacciones específicas que pueden tener lugar entre el polímero y el disolvente tales como polaridad, solvatación y asociación, entre otras. De ahí que se hayan desarrollado diversas teorías que tratan de dividir las fuerzas de interacción que concurren en la CED en distintos tipos. Así, por ejemplo, Burrel⁹⁰ cita el enlace de hidrógeno como componente importante del parámetro de solubilidad y divide a los disolventes en tres grupos en relación con la intensidad de este enlace. Igualmente, se ha dividido el parámetro de solubilidad en una contribución polar y otra apolar⁹¹, y se ha utilizado también el concepto de polaridad fraccionada⁷⁸. Sin embargo, quizá el método más apropiado es el parámetro de solubilidad tridimensional desarrollado por Hansen^{82,92,93}. Este método se basa en el hecho de que existen cuatro modos reconocidos de interacción entre moléculas. El primero de estos modos de interacción es común a todas las moléculas y proviene de dipolos atómicos fluctuantes originados por la presencia de un núcleo positivo con electrones girando alrededor de él. Este tipo de interacciones se denominan fuerzas de dispersión (London) y los parámetros relacionados con ellas se suscriben con la letra "d". El segundo modo de interacción proviene de la interacción entre dipolos permanentes y se denominan interacciones dipolo-dipolo, características de moléculas polares. El tercer modo de interacción es similar al segundo

y se presenta cuando los dipolos permanentes son de tal naturaleza que pueden inducir dipolos en otras moléculas, originando una interacción débil relativamente similar a las interacciones dipolo-dipolo. El segundo y tercer modo se consideran conjuntamente, denominándose interacciones polares y suscribiéndose con la letra "p". El último y cuarto modo de interacción que contribuye a la energía cohesiva es aquel en el que están involucrados enlaces de hidrógeno y se suscribe con la letra "h". Con todas estas consideraciones, Hansen^{82,92,93} divide la energía total de interacción, E , en tres contribuciones: E_d debida a las fuerzas de dispersión, E_p debida a las interacciones entre dipolos y E_h debida a las fuerzas por enlace de hidrógeno. Así pues:

$$E = E_d + E_p + E_h \quad [1.17]$$

por lo que, dividiendo por el volumen molar, resulta:

$$E/V_m = E_d/V_m + E_p/V_m + E_h/V_m \quad [1.18]$$

Luego, el parámetro de solubilidad (ecuación [1.19]), o la CED (ecuación [1.18]), queda dividido en las correspondientes contribuciones: δ_d , δ_p y δ_h , debidas a interacciones dispersivas, polares y por enlace de hidrógeno, respectivamente:

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad [1.19]$$

Con esta premisa, Hansen da una tabla de las componentes del parámetro de solubilidad para una serie de disolventes⁸². Por consiguiente, los disolventes se pueden representar por un punto en el espacio tridimensional donde las coordenadas son las tres componentes del parámetro de solubilidad, teniendo en cuenta que la unidad en el eje de la componente

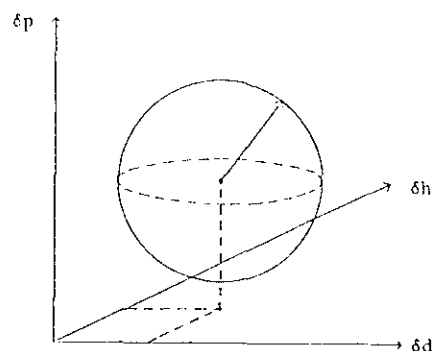


Fig. 1.30. Representación tridimensional de la esfera de solubilidad.

de dispersión es el doble que en las otras dos. A partir de esto, un polímero puede ser representado por otro punto que resulta ser el centro de una esfera de solubilidad (Fig. 1.30), dentro de la cual están englobados todos los disolventes del polímero. El radio de esta esfera es característico y las coordenadas del centro de la esfera de solubilidad permiten determinar las tres componentes del parámetro de solubilidad tridimensional del polímero.

La teoría inicial⁷⁹ fue desarrollada para la mezcla de sustancias apolares y, por tanto, se obtiene a partir de ella un parámetro de solubilidad individual. De este modo, en la concepción primitiva, si los parámetros de solubilidad de dos sustancias eran parecidos era de esperar una mayor energía de mezcla que cuando eran distintos. En la concepción tridimensional, si las tres componentes son similares la energía de mezcla es todavía más negativa.

1.4.3 DETERMINACIÓN DEL PARAMETRO DE SOLUBILIDAD DE LOS POLIBIBENZOATOS

Los polímeros amorfos son solubles en disolventes apropiados a temperatura ambiente, mientras que los polímeros cristalinos son solubles sólo a temperaturas próximas al punto de fusión. La solubilidad de cualquier polímero aumenta al disminuir su capacidad de cristalización. Una desaparición de la temperatura de fusión por debajo de la temperatura de transición vítrea, es decir una fase cristalina cinéticamente prohibida, hace al correspondiente polímero no cristizable⁹⁴. Por consiguiente, ya que la mayor parte de los polímeros rígidos tienen temperaturas de transición vítrea superior a la ambiente, es posible subenfriar el sistema evitando la cristalización del polímero y mantenerlo en este estado a temperatura ambiente, con lo que se facilita el proceso de solubilidad. Este es el caso de la mayoría de los polímeros CL de cadena principal. Una disminución de la temperatura de fusión se puede efectuar por alguna técnica sintética que incremente la entropía, S , es decir que introduzca defectos en la estructura del polímero. Generalmente, ésto se realiza por copolimerización, adición de sustituyentes laterales que aportan una alta entropía configuracional, inserción de espaciadores flexibles e inserción de defectos estructurales ("*kinks*"). Otra solución alternativa es incrementar la temperatura de transición vítrea del polímero y su entropía simultáneamente. Todos estos métodos tienen el riesgo inherente de dificultar la formación de mesofases, al perturbar drásticamente la capacidad de la cadena para adoptar una conformación lineal.

Los poliésteres que incorporan unidades mesógenas en la cadena principal forman una clase importante de polímeros CL termotrópicos. Sin embargo, la rigidez inherente del mesógeno conduce a altas temperaturas de transición y a una reducida solubilidad de estos poliésteres. Se han realizado muchos estudios mostrando la reducción de las temperaturas de transición mediante el alargamiento del espaciador, la utilización de estructuras más flexibles oxialquilo y la presencia de sustituyentes laterales. No obstante, existe escasa información sobre los correspondientes cambios en la solubilidad. El conocimiento del espectro de solubilidad de un polímero es de importancia primordial cuando se intentan analizar una amplia variedad de propiedades que se determinan en disolución, por ejemplo propiedades dependientes de la conformación. Además, y como ya se ha comentado previamente, el parámetro de solubilidad ha demostrado ser un concepto valioso para obtener información sobre el comportamiento de solubilidad de un

polímero. Por todo ello, se ha realizado un estudio de los polibibenzoatos sintetizados en este trabajo, con el fin de analizar la influencia de los espaciadores sobre el comportamiento de solubilidad (a través del parámetro de solubilidad, δ).

1.4.3.1 Método experimental

La solubilidad de los polibibenzoatos se ensayó en varios disolventes comunes (Tabla 1.17) con componentes conocidas de su parámetro de solubilidad. Se utilizaron, aproximadamente, 15 mg del polímero en 10 ml de disolvente y se consideraron tres grados diferentes de solubilidad: buena solubilidad (signo + en la Tabla 1.17), solubilidad parcial o solubilidad en caliente (+-) y solubilidad nula (-). Sólo se encontraron efectos intermedios, como hinchamiento del polímero, en el caso del PEMDTMB con ciclohexano. En varios casos, especialmente en los poliésteres no ramificados, el proceso de disolución se facilitó por calentamiento. Las viscosidades intrínsecas de las disoluciones, $[\eta]$, se determinaron a 25°C, utilizando un viscosímetro Ubbelohde.

1.4.3.2 Resultados y discusión

El ensayo preliminar de la solubilidad de los polibibenzoatos se llevó a cabo en diversos disolventes, cubriendo un rango amplio de parámetros de solubilidad, antes de la determinación de las viscosidades intrínsecas en los disolventes apropiados. Los resultados de este ensayo se muestran en la Tabla 1.17. La primera conclusión es que el intervalo de solubilidad de los polímeros con espaciadores ramificados es mucho más amplio que el de los poliésteres con espaciadores lineales (P7MB y PDTMB). En estos últimos, los parámetros de solubilidad de los disolventes están incluidos en un intervalo de, aproximadamente, media unidad, U; mientras que la anchura de este intervalo incrementa a 1, 1.5 y 2 U en δ para el PDMTMB, PDETMB y PEMDTMB, respectivamente. Además, la reducida solubilidad del P7MB y PDTMB es incluso más pronunciada cuando consideramos el caso del clorobenceno: aunque su parámetro de solubilidad se encuentra en la mitad del intervalo de solubilidad de los dos polímeros, éstos son sólo solubles en clorobenceno caliente. Este resultado se discutirá posteriormente en términos de la

Tabla 1.17
Solubilidad de polibibenzoatos

disolventes	δ (cal/cm ³) ^{1/2}	ensayos de solubilidad					[η] (dl/g)				
		P7MB	PDTMB	PDMTMB	PDETMB	PEMDTMB	P7MB	PDTMB	PDMTMB	PDETMB	PEMDTMB
heptano	7.5	-	-	-	-	-					
metilciclohexano	7.9	-	-	-	-	-					
ciclohexano	8.2	-	-	-	-	+-					
tolueno	8.9	-	-	+-	+	+					
benceno	9.2	-	-	+-	+	+					
tetracloruro de carbono	8.6	-	-	-	+-	+					0.23
tricloroetileno	9.2	+-	+-	+	+	+			0.077	0.22	0.36
cloroformo	9.3	+	+	+	+	+	1.03	1.05	0.090	0.22	0.50
tetracloroetano	9.7	+	+	+	+	+	1.15	0.96	0.096	0.20	0.45
cloruro de metileno	9.9	+	+	+	+	+	0.82	0.80	0.082	0.11	0.37
clorobenceno	9.6	+-	+-	+	+	+			0.065	0.17	0.31
<i>o</i> -diclorobenceno	10.0	+-	+-	+	+	+			0.074	0.14	0.38
acetato de etilo	9.1	-	-	-	+	+-					
tetrahidrofurano	9.5	-	-	+	+	+					
metil <i>i</i> -propil cetona	8.5	-	-	-	+-	+					
metil propil cetona	8.8	-	-	-	+	+				0.16	0.25
acetofenona	9.7	-	-	+-	+	+					
ciclohexanona	9.9	-	-	+-	+	+					
acetona	9.8	-	-	-	+-	+-					
dimetil sulfóxido	12.0	-	-	-	-	-					
etanol	12.9	-	-	-	-	-					
metanol	14.3	-	-	-	-	-					

aproximación del parámetro de solubilidad tridimensional.

El parámetro de solubilidad de los polibibenzoatos se determinó⁹⁵ a partir de las medidas de viscosidad intrínseca en una serie de disolventes, asumiendo que el parámetro de solubilidad del polímero coincide con el del disolvente en el que la viscosidad intrínseca es máxima^{78,83}. Los valores de la viscosidad intrínseca de los poliésteres se encuentran reflejados en la Tabla 1.17. Resulta importante tener en cuenta que la teoría de Hildebrand⁷⁹ fue desarrollada solo para sustancias no polares, no estando consideradas las interacciones debidas a dipolos o enlaces de hidrógeno. Por consiguiente, si estas interacciones son muy diferentes entre los disolventes seleccionados, pueden perturbar una tendencia regular en los valores de viscosidad y por tanto, es aconsejable utilizar disolventes de la misma familia. Así, una revisión de las viscosidades intrínsecas de los polibibenzoatos ramificados en clorobenceno y o-diclorobenceno (Tabla 1.17) revela que no siguen la misma tendencia que los valores determinados en hidrocarburos cloroalifáticos. Debido a este hecho, sólo se han considerado disolventes cloroalifáticos para obtener las curvas de la Fig 1.31, en la que se hallan representado los valores de la viscosidad intrínseca en función del parámetro de solubilidad de este tipo de disolventes (la metilpropilcetona se ha incluido para llenar el hueco entre el tetracloruro de carbono y el tricloroetileno). De este modo, trazando por los puntos una curva suave puede observarse que el máximo, y por consiguiente el parámetro de solubilidad del polímero, está alrededor de $9.5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ para los cinco polibibenzoatos. Este resultado permite concluir que no se han encontrado variaciones significativas con la naturaleza del espaciador por el valor del parámetro de solubilidad, aunque el intervalo de solubilidad es bastante diferente en los polibibenzoatos estudiados. Además, el menor efecto de los sustituyentes laterales sobre el valor del parámetro de solubilidad de los polibibenzoatos contrasta con el caso de los polioxetanos^{96,97}, donde la presencia de sustituyentes conduce a un valor considerablemente más bajo que para el polioxetano sin sustituir. En el caso de los polibibenzoatos, aunque los espaciadores en el PDTMB, PDMTMB, PDETMB y PEMDTMB derivan de oxetanos, la rigidez del grupo bifenilo parece sobrepasar las diferencias introducidas por el espaciador y ni la presencia de átomos de oxígeno, ni la introducción de sustituyentes laterales afectan el valor del parámetro de solubilidad.

Otro método de evaluar el parámetro de solubilidad consiste en considerar que la

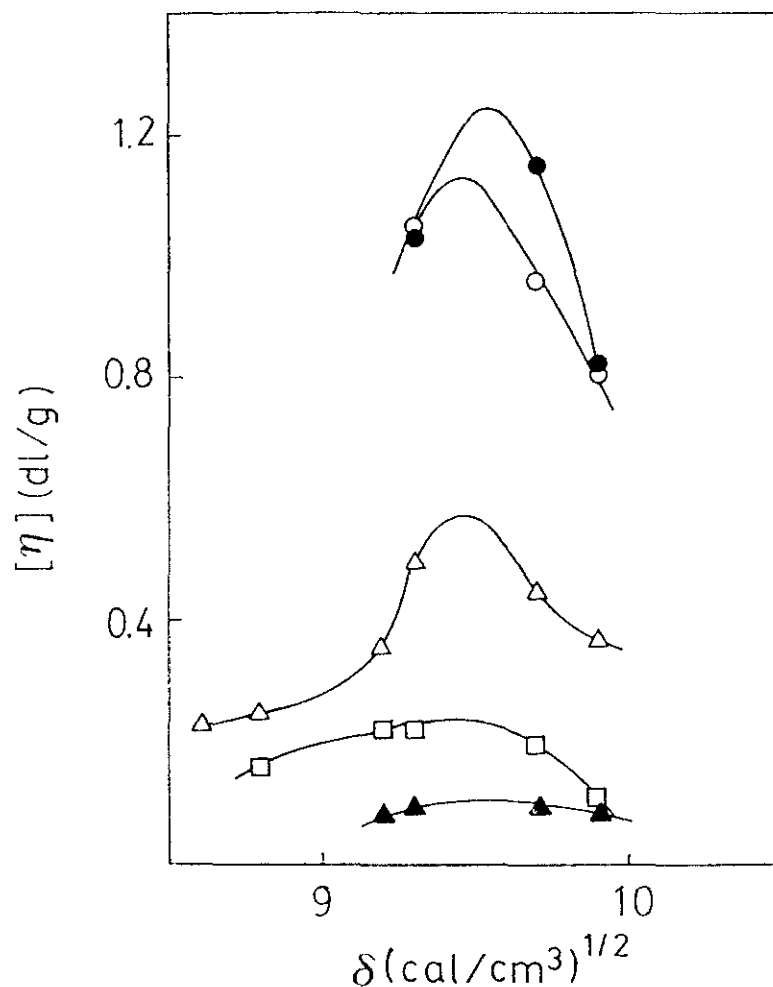


Fig.1.31 Diagrama de las viscosidades intrínsecas en función de los parámetros de solubilidad para los cinco polibibenzoatos: ●, P7MB; ○, PDTMB; ▲, PDMTMB; □, PDETMB; Δ, PEMDTMB.

viscosidad intrínseca es una función gaussiana de la forma expresada en la ecuación [1.11]. De este modo, si esta ecuación se cumple, la representación de $Y = (\ln([\eta]_{\max} / [\eta])) / V_s^{1/2}$ vs δ_s debería ser lineal. Esta clase de representación se muestra en la Fig. 1.32, de la cual pueden comentarse dos aspectos. Primeramente, los datos correspondientes a la metilpropilcetona y al tetracloruro de carbono se desvían considerablemente de la línea recta a la cual se ajustan los otros disolventes. Este hecho se debe a la diferente capacidad de interacción de estas dos sustancias comparada con los otros disolventes, especialmente referida a las interacciones dipolares. Así, es de esperar una línea recta sólo para aquellos disolventes con interacciones similares. El segundo aspecto de la Fig. 1.32 es, de nuevo, la pequeña diferencia entre los parámetros de solubilidad de los polibibenzoatos estudiados, que se corresponden con los puntos de

intersección de las líneas con el eje de abscisas. Estos valores obtenidos se presentan en la segunda columna de la Tabla 1.18. Realmente, el error experimental estimado es de, al menos, $0.05 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$, impidiendo establecer diferencias significativas entre los poliésteres.

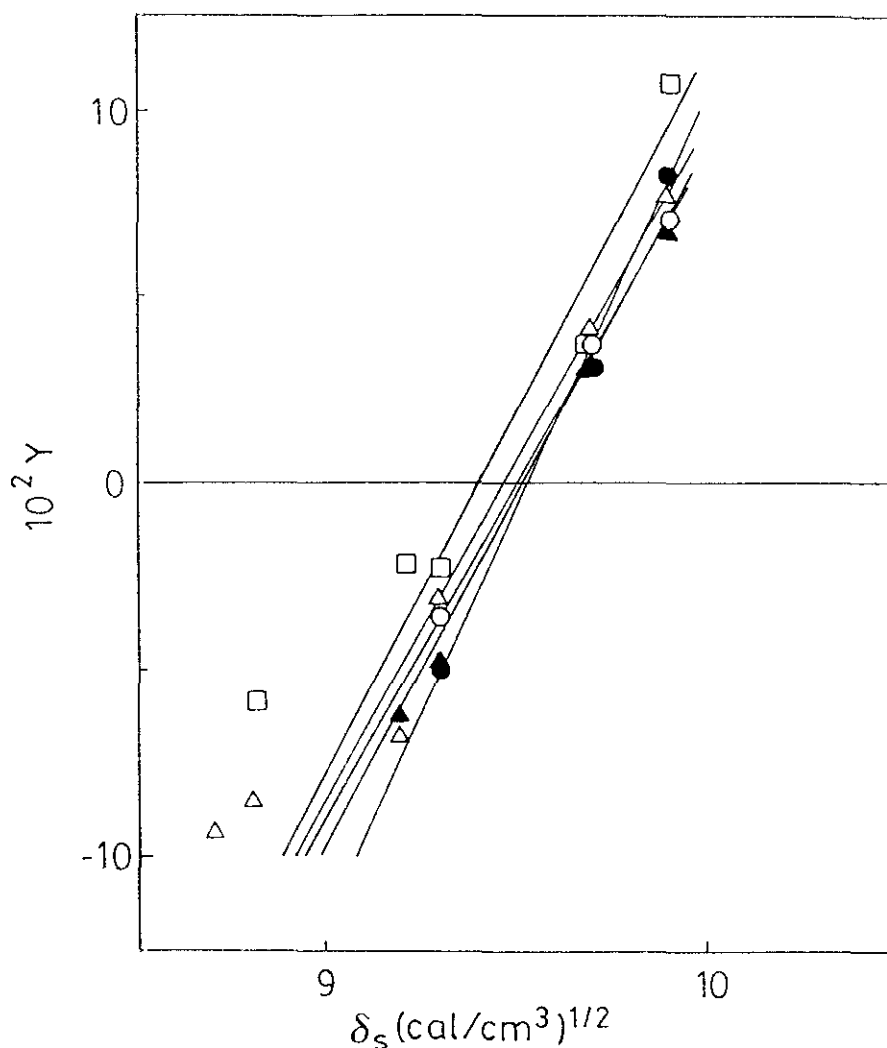


Fig.1.32. Representación del parámetro Y en función del parámetro de solubilidad de los disolventes para los cinco polibibenzoatos: ●, P7MB; ○, PDTMB; ▲, PDMTMB; □, PDETMB; △, PEMDTMB.

Con el fin de tener un disolvente con δ próximo al esperado máximo en la viscosidad intrínseca, se prepararon mezclas apropiadas de cloruro de metileno y cloroformo. Se determinaron las viscosidades intrínsecas de los polímeros en estas mezclas, pero los valores experimentales obtenidos fueron exactamente los correspondientes promedios molares de los números de los dos componentes puros, lo

que hizo imposible una determinación más fidedigna del máximo.

Los parámetros de solubilidad experimentales se comparan en la Tabla 1.18 con los valores calculados a partir de las contribuciones tabuladas de los grupos que componen la unidad estructural del polímero⁸⁷⁻⁸⁹. Las densidades de los polímeros en el estado amorfo, necesarias para estos cálculos, han sido determinadas por el método de flotación en el sistema CCl₄/DMSO. Los resultados se dan en la Tabla 1.18, junto con los correspondientes valores estimados por uno de los métodos empíricos⁸⁹. Se observa una buena concordancia en las densidades, especialmente considerando que las muestras del P7MB y PDTMB presentan orden CL, como se verá en el próximo capítulo, y por tanto, con densidades seguramente algo más altas que aquellas de polímeros amorfos. Con respecto a los parámetros de solubilidad, los cálculos son claramente satisfactorios, especialmente los obtenidos por el método más refinado de Van Krevelen y Hoftyzer⁸⁹.

Los diferentes valores de viscosidad obtenidos para los polibibenzoatos, con las presumibles diferencias en peso moleculares, impiden un análisis correcto de la influencia del espaciador en el intervalo de solubilidad, ya que es de esperar un rango de miscibilidad mayor para los pesos moleculares más bajos. No obstante, considerando sólo los polímeros con espaciadores ramificados, la anchura del intervalo de solubilidad es superior precisamente para el polímero con viscosidad más alta, es decir, el efecto de los sustituyentes parece predominar sobre el del peso molecular. Por lo tanto, resulta posible pensar que la presencia de espaciadores ramificados es un factor importante en la ampliación de la región de solubilidad de los polibibenzoatos.

Por último, se aplicó la aproximación del parámetro de solubilidad tridimensional^{82,92,93} para tener un mejor conocimiento del comportamiento en disolución de los polibibenzoatos y para obtener información adicional sobre algunos aspectos que no pueden ser explicados en términos de un parámetro de solubilidad individual, como por ejemplo en caso del clorobenceno mencionado anteriormente. De este modo, aplicando el procedimiento descrito por Hansen⁸², el centro de la esfera de solubilidad de los polibibenzoatos se encuentra localizado a $\delta_d = 8.7$, $\delta_p = 2.5$ y $\delta_h = 3.0$ (cal/cm³)^{1/2}, representando las componentes dispersiva, polar y por enlace de hidrógeno, respectivamente, del parámetro de solubilidad tridimensional. Aunque el centro de esta

esfera es, aproximadamente, el mismo para todos los polibibenzoatos, el radio de las respectivas esferas de solubilidad es bastante diferente: alrededor de 1 U en δ_p y δ_h para el P7MB y PDTMB, 1.5 U para el PDMTMB, 2 U para el PDETMB y 3 U para el PEMDTMB. Puesto que la unidad de distancia a lo largo del eje δ_d es el doble que en la de los otros dos, esto significa, por ejemplo, que el P7MB y PDTMB son solubles en líquidos con componentes del parámetro de solubilidad en la región: $\delta_d = 8.7 \pm 0.5$, $\delta_p = 2.5 \pm 1$ y $\delta_h = 3.0 \pm 1$ (cal/cm³)^{1/2}. Por ello, el clorobenceno, con componentes 9.3, 2.1 y 1.0, respectivamente, no es un buen disolvente para el P7MB y PDTMB, puesto que no se cumple la condición expresada anteriormente, especialmente, en el caso de la componente del enlace de hidrógeno. Un criterio similar puede explicar por qué el tetracloruro de carbono, con $\delta_p = \delta_h = 0$, es sólo un buen disolvente para el PEMDTMB (polímero con mayor radio de su esfera de solubilidad). Así, las grandes diferencias con las componentes de otros disolventes cloroalifáticos son las responsables de la desviación del tetracloruro de carbono (y también de la metilpropilcetona) de la línea común en la Fig. 1.32. Por lo tanto, un líquido será un buen disolvente para los polibibenzoatos sólo si sus tres componentes se encuentran en una región próxima a las del polímero. La magnitud de esta región (pero no el valor del parámetro de solubilidad) depende de la presencia de sustituyentes laterales y longitud del espaciador.

Un comportamiento similar al descrito se ha observado para otros polibibenzoatos con unidades oxietilénicas⁹⁸, encontrándose sus parámetros de solubilidad en el intervalo 9.4-9.5 (cal/cm³)^{1/2} y siendo sus componentes 8.7, 2.5 y 3.0 (cal/cm³)^{1/2} para las contribuciones δ_d , δ_p y δ_h , respectivamente. A pesar de esta constancia, el incremento del número de unidades oxietilénicas en el espaciador se refleja claramente en una ampliación de la región de solubilidad.

Los correspondientes cálculos de las contribuciones de grupo para la estimación de la componente de enlace de hidrógeno⁹⁹ conducen a valores entre 2.9 y 3.4 (cal/cm³)^{1/2} para los polibibenzoatos estudiados, valores en buena concordancia con los resultados experimentales. Con respecto a la componente dipolar, las ecuaciones propuestas^{78,99} para estimarla necesitan el conocimiento previo del momento dipolar del polímero, no disponible todavía en el caso de los polibibenzoatos.

Tabla 1.18

Valores experimentales y calculados del parámetro de solubilidad y densidades de los polibibenzoatos

Polimeros	δ (cal/mol ³) ^{1/2}				d (g/cm ³)	
	Exp	Small ⁸ 7	Hoy ⁸⁸	VKH ⁸⁹	Exp	Calc ⁸⁹
P7MB	9.53	10.0	10.4	9.4	1.24	1.18
PDTMB	9.51	10.0	10.6	9.6	1.24	1.22
PDMTMB	9.52	9.9	10.4	9.6	--	1.22
PDETMB	9.40	9.7	10.0	9.4	1.18	1.17
PEMDTMB	9.47	9.1	9.5	9.2	1.12	1.12

En conclusión, las variaciones en el espaciador (diferentes longitudes, sustitución del metileno central por un átomo de oxígeno o la presencia de sustituyentes laterales) no afectan sensiblemente al parámetro de solubilidad, presentando un valor de 9.5 (cal/cm³)^{1/2} [19.4 (J/cm³)^{1/2}] en los polibibenzoatos estudiados. Además, la estimación de las componentes del parámetro de solubilidad tridimensional permite un mejor conocimiento del comportamiento de solubilidad de estos polímeros, encontrándose que, aunque las componentes son también prácticamente las mismas en todos ellos, se aprecia una variación en la amplitud de la región de solubilidad en función de la naturaleza del espaciador flexible del polibibenzoato.

1

REFERENCIAS

- 1.- G.W. Gray, en *"Polymer Liquid Crystals"*, eds. A. Ciferri, W. R. Krigbaum and R.B. Meyer, Academic Press, New York (1982).
- 2.- G.W. Gray, en *"The Molecular Physics of Liquid Crystals"*, eds. G.R. Luckhurst, G.W. Gray, Academic Press, New York (1979).
- 3.- G.W. Gray, P.A. Winsor, en *"Liquid Crystals and Plastic Crystals" Vol. 1*, eds. G.W. Gray, P.A. Winsor, Ellis Horwood, London (1974).
- 4.- G.W. Gray, *"Advances in Liquid Crystals"*, Vol. 2, ed. G.H. Brown, Academic Press, New York (1976).
- 5.- H. Finkelmann and G. Rehage, *Adv. Polym. Sci.*, **60/61**, 99 (1984).
- 6.- J. Franck, Z.J. Jedlinski, J. Majnusz, en *"Handbook of Polymer Synthesis"*, Part B. Chapter 20, ed. H.R. Kricheldorf, Marcel Dekker, Inc., New York (1992).
- 7.- H. Finkelmann, en *"Thermotropic Liquid Crystals"*, Chapter 6, Edited by G.W. Gray, J. Wiley & Sons, Chichester (1987).
- 8.- P.J. Flory, *Proc. R. Soc. London*, **A234**, 60 (1956).
- 9.- Ch. K. Ober, J. Jin and R.W. Lenz, *Adv. Polym. Sci.*, **59**, 103 (1984).
- 10.- R.W. Lenz, *"Organic Chemistry of Synthetic High Polymers"*, Wiley-Interscience, New York (1967).
- 11.- T.P. Hobin, R.T. Lowson, *Polymer*, **7**, 217 (1966).
- 12.- T.P. Hobin, *Polymer*, **7**, 223 (1966).
- 13.- T. Saegusa, S. Kobayashi, *"Polyethers" ACS Symposium Series 6*, E.J. Vandenberg. Ed., Washington (1975).
- 14.- H. Hibbert, S.Z. Perry, *Canad. J. Res., Sect., B*:**14**, 77 (1936).
- 15.- T.P. Hobin, *Polymer*, **6**, 403 (1965).
- 16.- *"Handbook of Chemistry and Physics"*, 44th ed., p. 1180, The Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, Ohio (1962).
- 17.- A.D. Bedells, R.H. Mobbs, C. Booth, *Makromol. Chem.*, **192**, 2089 (1991).
- 18.- B. Bömer, W. Heitz, W. Kern, *J. Chromatogr.*, **53**; 51 (1970).
- 19.- C.A. Rojahn, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **54**, 3118 (1921).
- 20.- S. Penczek and P. Kubisa, en *"Comprehensive Polymer Science"*, Vol. 3, eds. G. Allen, Pergamon Press, Oxford (1989).
- 21.- S. Penczek, P. Kubisa, K. Matyjaszewski, *Adv. Polym. Sci.*, **37**, 1 (1980).
- 22.- A.S. Pell, G. Pilcher, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 71 (1965).
- 23.- S. Penczek, K. Matyjaszewski, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **56**, 255 (1976).

- 24.- S. Wolfgang, H. Waller, *Makromol. Chem.*, **180**, 1367 (1979).
- 25.- G. Pruckmayr, T.K. Wu, *Macromolecules*, **11**, (a) 265 (1978); (b) 662 (1978).
- 26.- E.M. Arnett, in, *en "Progress in Physical Organic Chemistry"*, Vol. 7, Interscience, New York (1963).
- 27.- S. Searles, Jr., M. Tamres, E.R. Lippincott, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2775 (1953).
- 28.- E.M. Arnett, C.Y. Wu, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1684 (1962).
- 29.- G. Casteignau, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 4576 (1971).
- 30.- R.M. Beesley, C.K. Ingold, J.F. Thorpe, *J. Chem. Soc.*, **107**, 1080 (1915).
- 31.- *"Carbocationic Polymerization"*, J.P. Kennedy and E. Maréchal Eds. John Wiley & Sons, New York (1982).
- 32.- E.J. Vandenberg, *Pure and Appl. Chem.*, **48**, 295 (1976).
- 33.- K. Matsuzaki, H. Ito, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **15**, 647 (1977).
- 34.- T. Saegusa, H. Fujii, S. Kobayashi, H. Ando, R. Kawase, *Macromolecules*, **6**, 26 (1973).
- 35.- P.E. Black, D.J. Worsfold, *Can. J. Chem.*, **54**, 3325 (1976).
- 36.- P. Dreyfuss, M.P. Dreyfuss, *Polymer J.*, **8**, 81 (1976).
- 37.- A. Bello, E. Pérez, J.G. Fatou, *Makromol. Chem.*, **185**, 249 (1984).
- 38.- R.J. Katnik, J. Schaefer, *J. Org. Chem.*, **33**, 384 (1968).
- 39.- R.J. Kern, *J. Org. Chem.*, **33**, 388 (1968).
- 40.- S. Penczek, P. Kubisa, *Makromol. Chem.*, **130**, 186 (1969).
- 41.- J.B. Rose, *J. Chem. Soc.*, (a) 542 (1956); (b) 546 (1956).
- 42.- T.K. Wu, G. Pruckmayr, *Macromolecules*, **8**, 77 (1975).
- 43.- M. Bucquoye, E.J. Goethals, *Makromol. Chem.*, **179**, 1681 (1978).
- 44.- E.J. Goethals, *Makromol. Chem.*, **175**, 1309 (1974).
- 45.- P.H. Plesch, P.H. Westerman, *J. Polym. Sci.*, **C16**, 3837 (1968).
- 46.- J. Chojnowski, M. Mazurek, M. Scibiorek, L. Wilczek, *Makromol. Chem.*, **175**, 3299 (1974).
- 47.- T. Saegusa, S. Kobayashi, *J. Polym. Sci., Polym. Symposium*, **56**, 241 (1976).
- 48.- K. Wiberg, *Physical Org. Chem.*, Wiley, New York (1966).
- 49.- S. Kobayashi, T. Ashida, T. Saegusa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **47**, 1233 (1974).
- 50.- K. Matyjaszewski, P. Kubisa, S. Penczek, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **13**, 763 (1975).
- 51.- S. Penczek, P. Kubisa, K. Matyjaszewski, R. Szymanski, *Pure Appl. Chem.*, **140**,

- (1984).
- 52.- M. Wojtania, P. Kubisa, S. Penczek, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **6**, 201 (1986).
 - 53.- K. Brzezinska, R. Szymanski, P. Kubisa, S. Penczek, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **7**, 1 (1986).
 - 54.- S. Penczek, P. Kubisa, R. Szymanski, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **3**, 203 (1986).
 - 55.- P. Kubisa, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **13/14**, 203 (1988).
 - 56.- S. Slomkowski, *Makromol. Chem.*, **186**, 2581 (1985).
 - 57.- E.M. Arnett, *Prog. Phys. Org. Chem.*, **1**, 223 (1963).
 - 58.- C.C. González, A. Bello, J.M. Pereña, *Makromol. Chem.*, **190**, 1217 (1989).
 - 59.- "Cyclic Monomers", ed. K.C. Frisch, Wiley, New York (1972).
 - 60.- W.R. Sorensen, T.W. Campbell, "Preparative Methods of Polymer Chemistry", Wiley, New York (1968).
 - 61.- E.J. Goethals, *Ind. Chem. Belge.*, **30**, 559 (1965).
 - 62.- L.F. Schmoyer, L.C. Case, *Nature*, **187**, 592 (1960).
 - 63.- M. Katz, en "Polymerization Processes", eds. C.E. Schildknecht and I. Skeist, Wiley-Interscience, New York (1977).
 - 64.- N.M. Bikales "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Interscience, New York (1968).
 - 65.- K. Burzin, W. Holtrup, R. Feinauer, *Angew. Makromol. Chem.*, **74**, 93 (1978).
 - 66.- D.R. Cooper, J.A. Semlyen, *Polymer*, **14**, 185 (1973).
 - 67.- J.A. Semlyen, *Adv. Polym. Sci.*, **22**, 43 (1976).
 - 68.- V.V. Korshak, S.V. Vinogradova, "Polyesters", Pergamon Press, New York (1965).
 - 69.- G. Champetier, L. Monnerie, "Introducción a la Química Macromolecular", Espasa Calpe, S.A., Madrid (1973).
 - 70.- P. Meurisse, C. Noel, L. Monnerie, B. Fayolle, *British Polym. J.*, **13**, 55 (1981).
 - 71.- W.C.J. Ross, *J. Chem. Soc.*, 752 (1950).
 - 72.- J.G. Smith, C.J. Kibler, B.J. Sublett, *J. Polym. Sci., Part A1*, **4**, 1851 (1966).
 - 73.- R.E. Wilfong, *J. Polym. Sci.*, **54**, 385 (1961).
 - 74.- E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, "Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos"., Ed. Alhambra, Madrid (1985).

- 75.- R.A. Orwoll, en *"Encyclopedia of Polymer Science and Engineering"*, Vol. 15, Ed. J. Wiley & Sons (1989).
- 76.- J. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **38**, 1452 (1916).
- 77.- G. Scatchard, *Chem. Rev.*, **8**, 321 (1931).
- 78.- J.L. Gardon, en *"Encyclopedia of Polymer Science and Technology"*, Vol. 3, Ed. Wiley-Interscience, New York (1968).
- 79.- J. Hildebrand and R. Scott, en *"Solubility of Non-Electrolytes"*, Reinhold Pub. Corp., New York (1949).
- 80.- R.A. Hayes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **5**, 318 (1961).
- 81.- D.M. Koenhen and C.A. Smolders, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 1163 (1975).
- 82.- C.M. Hansen, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **8**, 2 (1969).
- 83.- G.Gee, *Ann. Rep. Prof. Chem.*, **39**, 7 (1942).
- 84.- D. Mangaraj, S. Bhatuagar and B. Rath, *Makromol. Chem.*, **67**, 75 (1963).
- 85.- J. Hildebrand and R. Scott, *"Regular Solutions"*, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey (1962).
- 86.- S.A. Siddiqui and H.L. Needles, *Text. Res. J.*, **52**, 570 (1982).
- 87.- P.A. Small, *J. Appl. Chem.*, **3**, 71 (1953).
- 88.- K.L. Hoy, *J. Paint Technol.*, **42**, 76 (1970).
- 89.- D.W. Van Krevelen and P.J. Hoftyzer, *"Properties of Polymers. Correlation with Chemical Structure"*, Ed. Elsevier Sci. Pub., Oxford (1990).
- 90.- H. Burrel, *Offic. Dig.*, (a) **27**, 726 (1955); (b) **29**, 1159 (1957).
- 91.- R.F. Blanks, J.M. Prausnitz, *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, **3**, 1 (1964).
- 92.- C.M. Hansen, *J. Paint. Technol.*, **39**, (a) 104, (1967); (b) 505 (1967).
- 93.- C.M. Hansen, K. Skaarup, *J. Paint Technol.*, **39**, 511 (1967).
- 94.- V. Percec and D. Tomazos, en *"Comprehensive Polymer Science"*, First Supplement. Chapter 14, Ed. Pergamon Press, Oxford (1992).
- 95.- M.M. Marugán, E. Pérez, R. Benavente, A. Bello, J.M. Pereña, *Eur. Polym. J.*, **28**, 1159 (1992).
- 96.- E. Pérez, M.A. Gómez, A. Bello, J.G. Fatou, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 3721 (1982).
- 97.- E. Pérez, A. Bello, J.G. Fatou, R. Sánchez, *An. Quim.*, **A82**, 179 (1986).
- 98.- E. Pérez, R. Benavente, M.M. Marugán, A. Bello, J.M. Pereña, *Polym. Bull.*, **25**, 413 (1991).

99.- E.A. Grulke, en *"Polymer Handbook"*, Chapter 7, Ed. Wiley, New York (1989).

TRANSICIONES DE FASE

2.1 INTRODUCCION

El estudio detallado de las transiciones de fase en polímeros es de una importancia fundamental en las propiedades físicas de los mismos, las cuales repercuten tanto en su procesado como en sus aplicaciones tecnológicas.

El efecto de la temperatura sobre los polímeros es relativamente complejo, de tal forma que cuando un material polímero se calienta, su comportamiento depende sustancialmente de las características propias del mismo. Como es bien sabido, existen polímeros que son totalmente amorfos, debido a la falta de regularidad de sus cadenas, mientras que otros polímeros, con cadenas más regulares, pueden formar cristales. En este último caso es preciso hablar de polímeros semicristalinos, ya que existe siempre un porcentaje de zonas amorfas. Los polímeros totalmente cristalinos son muy difíciles de encontrar, limitándose al caso de macromoléculas biológicas, monodispersas y de gran regularidad, o a polímeros sintéticos muy específicos, como algunas fibras.

Las transiciones de polímeros se pueden clasificar¹ en tres tipos fundamentales:

- a) Transiciones isofásicas: no existe cambio de fase, como son las transiciones cristal-cristal en polimorfismos y las transiciones de fase amorfa₁ fase amorfa₂.
- b) Transiciones difásicas: tiene lugar un cambio de fase, siendo la fusión y la cristalización las más características.
- c) Transiciones interfásicas: corresponden a interacciones fase cristalina-fase amorfa.

En general, las transiciones de fase se caracterizan por discontinuidades muy acusadas en las propiedades físicas de los materiales, tales como los coeficientes de expansión térmica, calores específicos, permitividades dieléctricas y módulos mecánicos, lo cual ha permitido su detección y estudio utilizando técnicas experimentales directamente relacionadas con estos parámetros.

La transición vítrea de los polímeros amorfos es una transición difásica . A la temperatura a que ocurre, T_g , aparecen cambios esenciales en la textura física del polímero, de forma que de un material vítreo y considerablemente denso se transforma, al sobrepasar la T_g , en un material flexible, blando y de naturaleza gomosa. Este tipo de transición se encuentra también en los polímeros semicristalinos, asociada con la fase amorfa presente en los mismos, siendo de mayor intensidad cuando menor sea la cristalinidad del polímero.

El estudio termodinámico de la transición vítrea muestra que no corresponde a una verdadera transición de segundo orden², debido a que la T_g no es una temperatura en que coexistan dos fases en equilibrio termodinámico. El origen de la transición vítrea está en la posibilidad de que la macromolécula alcance grados de libertad para que los grupos atómicos de las cadenas puedan sufrir movimientos conjuntos. Así, a temperaturas muy bajas, sólo son posibles movimientos de tipo vibracional de los átomos alrededor de sus posiciones de equilibrio. Cuando se alcanza la T_g , los movimientos adquieren tal amplitud que se producen deformaciones locales de las cadenas polímeras por rotación alrededor de los enlaces. Por ello, los principales factores que influyen en la temperatura de transición vítrea son las interacciones moleculares, la flexibilidad de la cadena³⁻⁵, el peso molecular y la velocidad de calentamiento.

Los polímeros cristalinos o parcialmente cristalinos presentan una temperatura (T_m) a la cual desaparecen por fusión las entidades ordenadas o cristalinas, teniendo lugar un cambio de fase desde la estructura cristalina al estado fundido amorfo. Aunque la fusión de polímeros se considera una verdadera transición termodinámica de primer orden⁶⁻¹⁰, muestra rasgos especiales tales como un ensanchamiento de la curva de fusión y una disminución de la temperatura de fusión con respecto a la esperada para un cristal perfecto. Esto es una consecuencia de diversos factores resultantes de la propia naturaleza macromolecular, como son la energía libre asociada a las superficies de separación de las fases y los extremos de cadena, así como el inherente carácter policristalino de las macromoléculas.

La temperatura de fusión depende de dos términos, uno de carácter entálpico y otro de carácter entrópico, ya que en una transición de primer orden se cumple:

$$T_m = \frac{\Delta H_m}{\Delta S_m} \quad [2.1]$$

El primero de ellos está íntimamente relacionado con las fuerzas intermoleculares cohesivas, correspondiendo una temperatura de fusión tanto más elevada cuanto más intensas sean aquellas. El segundo depende especialmente de la flexibilidad de cadena, de tal modo que cuanto menor sea la flexibilidad, menor será el cambio entrópico y se alcanzarán temperatura de fusión superiores.

No obstante, en polímeros, por las razones anteriormente mencionadas, el potencial químico no es uniforme en toda la fase durante el proceso de fusión y por tanto, la ecuación [2.1] no es estrictamente válida, observándose una dependencia de la T_m con el tamaño de los cristales, la cristalinidad de la muestra y la temperatura de cristalización¹¹. Con el fin de conseguir una mayor idealidad es preciso verificar la cristalización en condiciones tales que permitan la formación de regiones con el mayor orden posible, es decir cristalización a bajos subenfriamientos y fusión a velocidades de calentamiento pequeñas. Aún en estas condiciones siempre habrá una depresión con respecto a la temperatura de fusión en equilibrio termodinámico, T_m° , la cual no es asequible por medidas directas, y por tanto se obtienen temperaturas de fusión aparentes por debajo de aquélla.

Para la determinación de la temperatura de fusión en equilibrio termodinámico, T_m° , se han desarrollado dos métodos de extrapolación: el primero, basado en la dependencia de la temperatura de fusión observada con respecto a la temperatura de cristalización, como consecuencia del tamaño finito del cristal; y el segundo, basado en la dependencia de la temperatura de fusión aparente respecto al tamaño de los cristalitos.

La relación entre las temperaturas de fusión y cristalización en función de las energías libres interfaciales basales del núcleo y del cristalito maduro (σ_{en} , σ_{ec}) y de las longitudes de los mismos (ξ , ξ^*), viene dada en el caso de nucleación tridimensional¹² por:

$$T_m = \left(\frac{a}{2n} \right) T_c + T_m^\circ \left(1 - \frac{a}{2n} \right) \quad [2.2]$$

siendo:

$$a = \frac{\sigma_{ec}}{\sigma_{en}} \quad y \quad n = \frac{\xi}{\xi^*}$$

Si se supone que a y n son iguales a la unidad, esta expresión queda reducida a:

$$T_m = \frac{1}{2} (T_m^\circ + T_c) \quad [2.3]$$

Esta ecuación permite la determinación gráfica de T_m° mediante extrapolación a la recta $T_m = T_c$ de la representación gráfica de la temperatura de fusión en función de la de cristalización. Sin embargo, este método sólo resulta válido para cristalización isoterma a bajos niveles de cristalinidad en los que las condiciones $\xi = \xi^*$ y $\sigma_{ec} = \sigma_{en}$ pueden cumplirse, al no existir complicaciones debidas al crecimiento posterior de los núcleos.

El segundo método se basa en el hecho de que una de las dimensiones de los cristalitos¹³ es muy pequeña, lo que origina que el punto de fusión esté muy por debajo de la T_m° del cristal de tamaño infinito en las tres dimensiones. La relación entre la temperatura de fusión y el tamaño del cristal viene dada por la expresión:

$$T_m = T_m^o \left(1 - 2 \frac{\sigma_{ec}}{\Delta H_m} \frac{1}{l_c} \right) \quad [2.4]$$

en donde σ_{ec} es la energía interfacial basal del cristal y l_c es el tamaño del cristalito. A partir de la representación de T_m en función de $1/l_c$ puede obtenerse, de la ordenada en el origen, el valor de T_m^o .

Por otra parte, los polímeros pueden exhibir un estado de cristal líquido (CL) o estado mesomorfo. Este estado de agregación se caracteriza¹⁴ por un grado de orden molecular intermedio (del griego "*mesos*") entre el de los sólidos cristalinos y el de los líquidos isótropos. Mientras en el estado cristalino las moléculas poseen un orden tridimensional de largo alcance con respecto a sus centros de gravedad, el estado CL se caracteriza por la ausencia de, al menos, un orden posicional de largo alcance en una dimensión¹⁵. La falta de este orden posicional origina las características del estado líquido, mientras que el orden posicional remanente y/o el orden orientacional de largo alcance son la base de las propiedades físicas anisótropas de los cristales líquidos. Por consiguiente, los tres estados convencionales que constituyen los límites entre los que se encuentran los cristales líquidos son: el cristal totalmente ordenado, el sólido amorfo (vidrio) y el fundido isótropo¹⁶ (Fig. 2.1). Del cristal al líquido isótropo se pierde orden y se gana movilidad molecular o conformacional a la temperatura de fusión, mientras que los vidrios no muestran cambio entrópico al pasar al líquido isótropo, pero sí una ganancia en movilidad por encima de la temperatura de transición vítrea. Del mismo modo que la fase CL tiene algún grado de orden de largo alcance en común con el cristal, también tiene algún grado de movilidad no-vibracional en común con el líquido. Como resultado, la mesofase debe mostrar, al igual que el líquido, una transición vítrea siempre que al enfriar se pueda evitar la cristalización a un orden completo. Por ello, además de los vidrios amorfos normales, existen vidrios posicionalmente desordenados (vidrios-CL).

2.1.1 CRISTALES LIQUIDOS

Los cristales líquidos se pueden dividir en dos clases principales (Fig. 2.2):

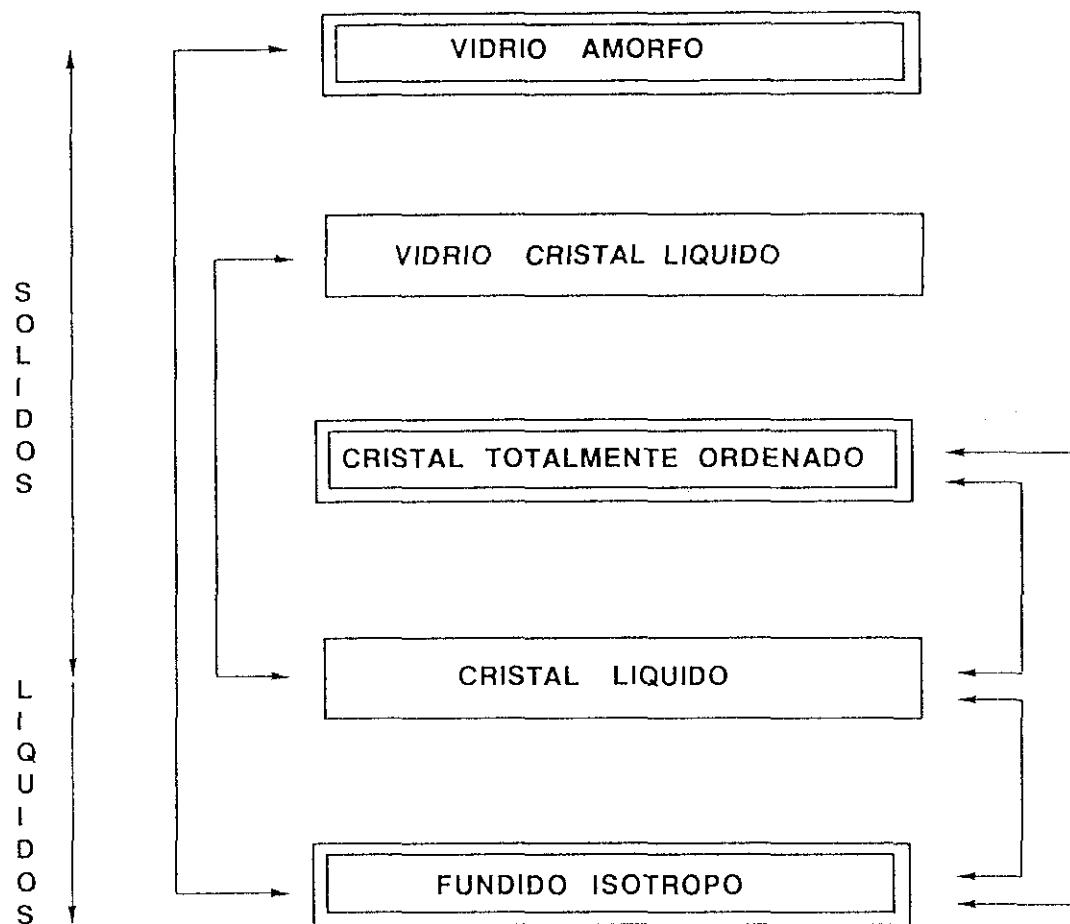


Fig. 2.1. Diagrama esquemático de la relación entre las tres fases límites (recuadro con doble línea) y el cristal líquido. Las tres fases superiores son sólidas. Las inferiores muestran un incremento de movilidad (comportamiento tipo líquido).

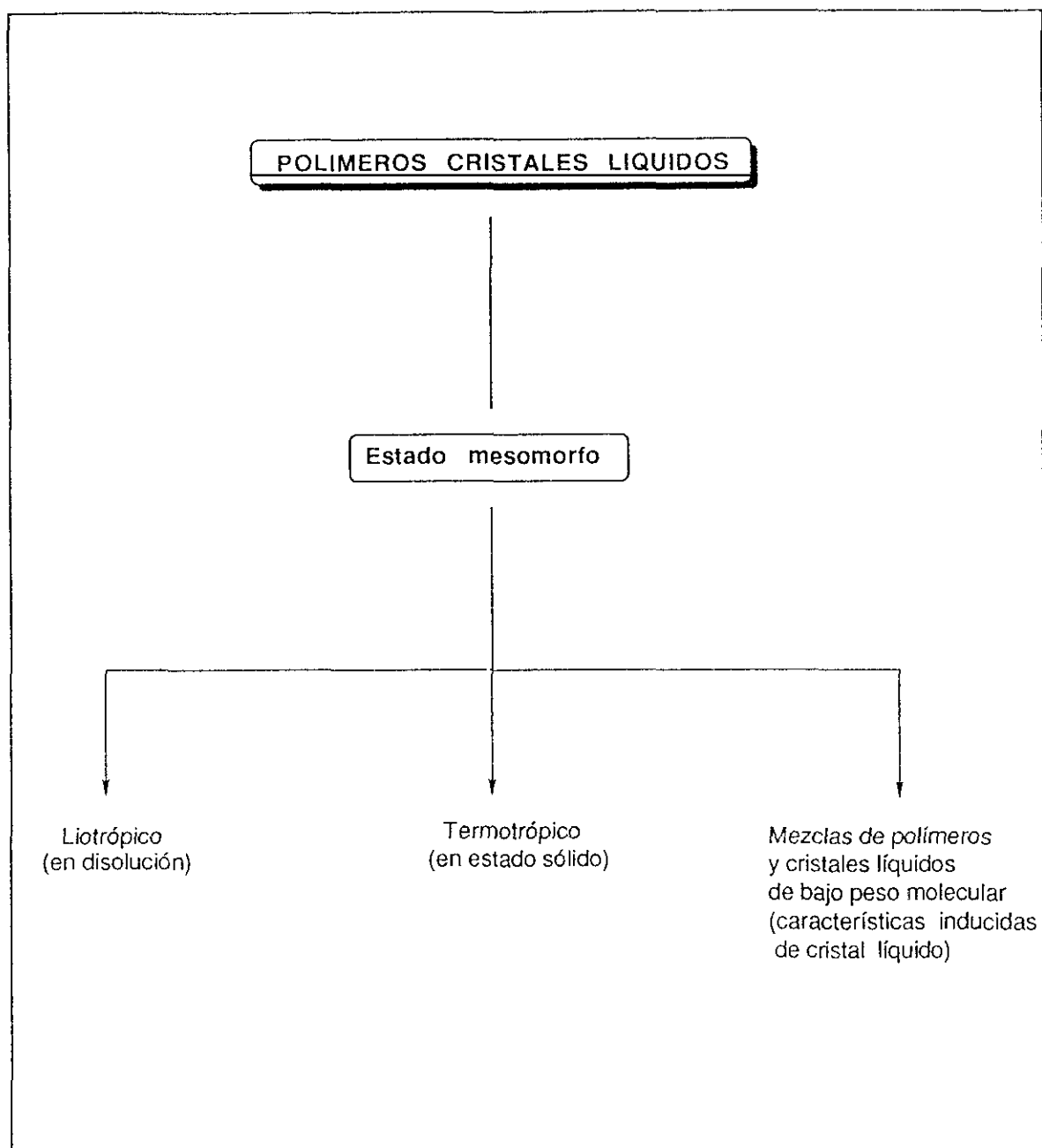


Fig. 2.2. Clasificación esquemática de los polímeros cristales líquidos.

termotrópicos y liotrópicos. Los sistemas termotrópicos son aquellos que se forman por efectos puramente térmicos, mientras que los sistemas liotrópicos adquieren sus características en presencia de disolventes. A su vez, los primeros se pueden subdividir en dos tipos, enantiotrópicos y monotrópicos¹⁷. El tipo enantiotrópico se forma por calentamiento de la fase cristalina o por enfriamiento del líquido isotrópico y tiene un intervalo de estabilidad definido, en el que las transiciones tienen lugar a una temperatura específica. Por otra parte, la mesofase monotrópica es metaestable con respecto a la fase cristalina, es decir no es estable a temperaturas por encima del punto de fusión y por tanto sólo puede obtenerse por subenfriamiento del líquido isotrópico. La temperatura a la cual el líquido isotrópico llega a ser mesomorfo es reproducible. Por lo general, en sistemas no-mesomorfos los órdenes de largo alcance, posicional y orientacional, se pierden simultáneamente en el punto de fusión, resultando un líquido isotrópico con sólo un orden de corto alcance entre las moléculas. Sin embargo, en el punto de fusión de un cristal que da lugar a un CL enantiotrópico, la energía térmica no es suficiente para convertir el sólido cristalino en un estado completamente desordenado, sino que existen atracciones residuales considerables entre las moléculas para mantener un estado de orden intermedio (mesofase). Con un incremento posterior de temperatura, el cristal líquido se transforma en una fase isotrópica. Por consiguiente, esta conversión del sólido al líquido isotrópico no es directa y puede considerarse como una fusión por pasos, en la que el orden cristalino se va perdiendo gradualmente al aumentar la temperatura.

La clasificación de las fases de cristal líquido presenta gran dificultad y confusión, debido a la extensa variedad de comportamientos de fase y al ritmo vertiginoso de nuevos hallazgos en las últimas décadas. La inmensa mayoría de los CL termotrópicos están compuestos de moléculas con forma de tipo varilla y presentan tres tipos de mesofases: nemática, colestérica y esméctica. Además existen las mesofases discóticas, que son características de moléculas con forma de tipo disco (Tabla 2.1)¹⁸.

La mesofase nemática^{19,20} (del griego "*nema*" que significa hilo, hebra), N, no muestra orden de largo alcance de los centros de gravedad moleculares, es decir, las posiciones moleculares presentan sólo un orden de corto alcance similar al que existe en líquidos isotrópicos normales. Sin embargo, los ejes moleculares longitudinales poseen un orden orientacional de cuasi-largo alcance, de tal forma que tienden a ser paralelos

Tabla 2.1

Clasificación estructural de cristales líquidos termotrópicos¹⁸.

Moléculas tipo varilla	
Nemáticos (N)	Orden orientacional de largo alcance pero no orden translacional
Colestéricos (Ch)	Nemáticos quirales
Esmécticos A (S_A)	Capas tipo líquido con moléculas verticales
B (S_B)	Se han identificado dos tipos de S_B : i) cristal 3D, red hexagonal, moléculas verticales. ii) empaquetamiento de capas pseudohexagonales con una correlación posicional del orden de corto alcance en el plano y un orden orientacional de largo alcance de orden 6 en 3D.
C (S_C)	Forma inclinada de la S_A .
D (S_D)	Cúbica
E (S_E)	Cristal, 3D, ortorrómbico, moléculas verticales
F (S_F)	Monoclínico ($a > b$) con una correlación posicional de corto alcance en el plano y débil o nula entre las capas.
G (S_G)	Cristal 3D, monoclínico ($a > b$).
G' (S_G)	Cristal 3D, monoclínico ($b > a$).
H (S_H)	Cristal 3D, monoclínico ($a > b$).
H' (S_H)	Cristal 3D, monoclínico ($b > a$).
I (S_I)	Monoclínico ($b > a$), posiblemente pseudohexagonal, con una correlación posicional en el plano ligeramente mayor que la S_F .
Moléculas tipo disco	
D_{hd}	Estructura columnar (D) con empaquetamiento hexagonal de las columnas y un ordenamiento desordenado en capas de los discos en cada columna.
D_{ho}	Hexagonal, con una disposición ordenada del interior de las moléculas en cada columna.
D_{rd}	Rectangular, desordenada.
D_t	Estructura columnar inclinada
N_D	Disposición tipo nemática de los discos.

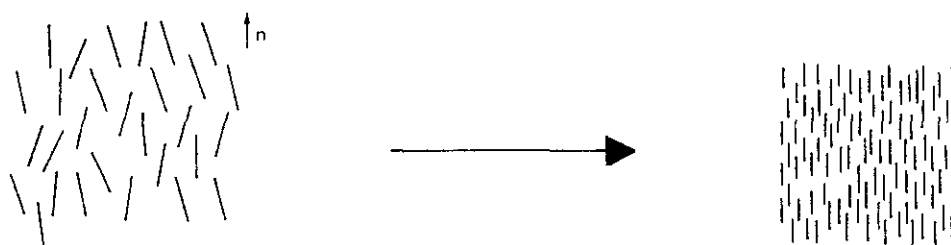


Fig.2.3. Representación esquemática de la mesofase nemática.

respecto a un eje común llamado director (Fig. 2.3). Por lo general, esta dirección preferente varía de un punto a otro del medio, pero una muestra uniformemente alineada da lugar a un monodominio, el cual es ópticamente uniaxial y fuertemente birrefringente. La apariencia física del estado nemático es el de un fluido turbio, pero mucho menos viscoso que la fase esméctica. La mesofase debe su fluidez a la facilidad con que las moléculas resbalan unas sobre otras, mientras retienen su alineamiento.

El orden nemático se presenta muy raras veces en los cristales líquidos de cadena lateral²¹, siendo más común en los que tienen los grupos mesógenos en la cadena principal. La identificación de una mesofase de tipo nemático está basada en resultados calorimétricos y estructurales. Así, la baja entalpía de transición desde el estado anisótropo al isotrópico y la ausencia de reflexiones asociadas con un ordenamiento en capas son indicativas de un tipo de orden monodimensional. Además, los polímeros nemáticos exhiben una textura óptica característica, denominada "*Schlieren*".

La mesofase colestérica, Ch, es una fase de tipo nemático que está compuesta de moléculas ópticamente activas. Estas moléculas están dispuestas en capas con un orden nemático característico, pero cada capa molecular está girada un cierto ángulo con relación a la anterior, dando lugar a una estructura helicoidal¹⁴ (Fig. 2.4). Termodinámicamente, la fase Ch es muy similar a la N, puesto que la energía de giro constituye una parte muy pequeña de la energía asociada con el alineamiento paralelo de

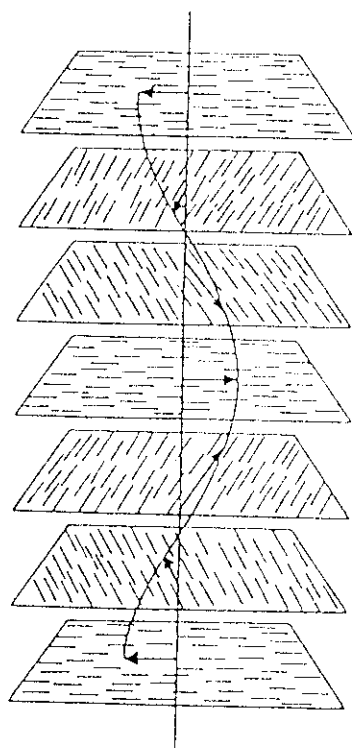


Fig.2.4. Estructura helicoidal de la fase colestérica.

las moléculas. Por tanto, al igual que en la fase nemática, los centros de gravedad de las moléculas mesógenas están estadísticamente desordenados, mientras que los ejes moleculares longitudinales poseen un orden orientacional de larga distancia con respecto al director. Sin embargo, debido a la quiralidad de las moléculas en la mesofase colestérica, el director no es constante en el espacio sino que gira espontáneamente sobre un eje perpendicular al mismo^{15,22} (Fig. 2.5). La estructura helicoidal resultante está caracterizada por el paso de hélice ("*pitch*"), P , definido como la distancia a la cual el director ha girado un ángulo 2π y expresado por la ecuación:

$$P = 2\pi r_{ab} / \theta \quad [2.5]$$

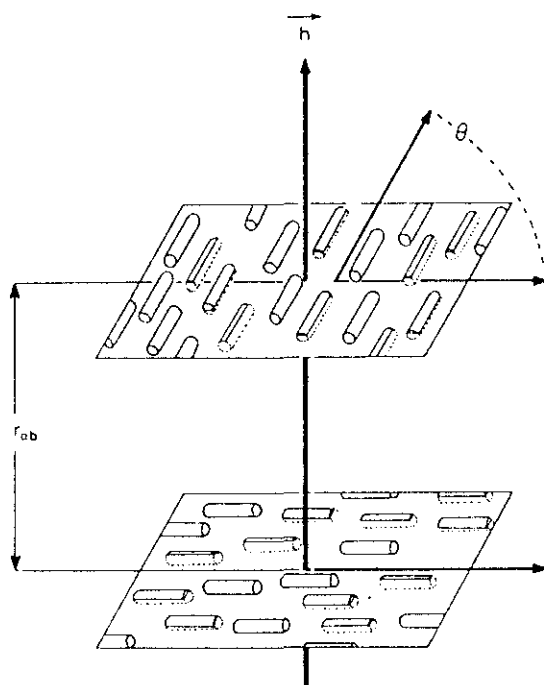


Fig. 2.5. Representación esquemática de la fase colestérica: θ = ángulo de giro, r_{ab} = distancia entre moléculas perpendiculares al director, h = eje óptico.

Esta estructura confiere a la fase colestérica interesantes propiedades ópticas, como son un poder rotatorio alto y dicroísmo circular, debido a la reflexión selectiva de luz polarizada circularmente. La longitud de onda de la luz reflejada, λ_R , depende directamente del paso de hélice:

$$\lambda_R = \bar{n} P \quad [2.6]$$

donde \bar{n} es el índice de refracción promedio de la fase.

Las sustancias de bajo peso molecular más estudiadas que originan fases colestéricas son los ésteres del colesterol, que da nombre al término usado para describir este tipo de mesofase. Los polímeros colestéricos se pueden obtener a partir de monómeros mesógenos quirales, o bien mediante la adición de moléculas quirales a una

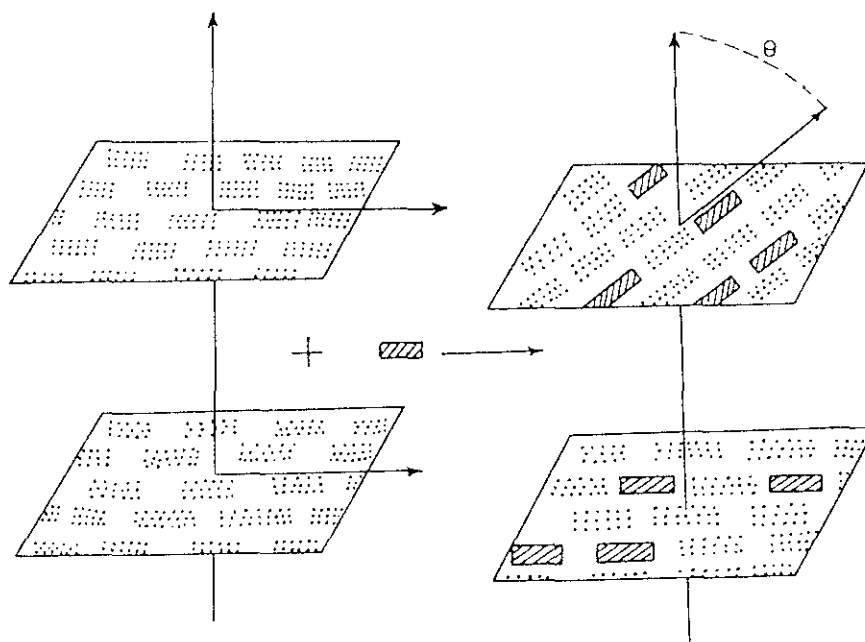


Fig.2.6. Representación esquemática de la transformación de una fase nemática en colestérica por la adición de moléculas quirales.

fase nemática (Fig. 2.6). A su vez, este último método se puede aplicar para obtener fases colestéricas inducidas, bien en forma de copolímeros de comonómeros nematógenos y quirales, o como mezclas de polímeros nemáticos con polímeros y monómeros quirales.

La mesofase esméctica (del griego "*smegma*" = jabón), S , es el cristal líquido con mayor grado de orden, encontrándose cerca de ser una verdadera entidad cristalina. En este tipo de fase¹⁵ las moléculas poseen, además del orden orientacional de largo alcance, un orden posicional de larga distancia en una o dos dimensiones, dando lugar a una disposición en capas de las moléculas, en las que los centros de gravedad se pueden mover en dos dimensiones en el plano esméctico. Estas capas pueden deslizarse unas respecto a otras más o menos libremente, de tal forma que el aspecto físico del estado esméctico es el de un fluido turbio y altamente viscoso.

Estas estructuras estratificadas pueden tener una gran variedad de ordenaciones moleculares dentro de las capas, por ello el problema principal de las fases esmécticas es su extenso polimorfismo (Tabla 2.1). Hasta la fecha se han descrito nueve tipos de mesofases²³, desde la S_A a la S_I y existen probablemente dos más²⁴. Con la excepción de la S_D , todas las fases esmécticas tienen estructuras laminares con espaciados de capa

bien definidos. La fase S_D tiene una simetría global cúbica, de modo que la clasificación de esta fase esmética es probablemente una consecuencia de la historia. Las descritas hasta ahora son:

- Fases esméticas con capas no estructuradas (con disposición al azar de las cadenas): S_A y S_C .
- Fases esméticas con orden hexagonal o pseudohexagonal de las cadenas: $S_B(i)$, S_F y S_I .
- Fases $S_B(ii)$, S_E , S_G , S_H , S_J y S_K , las cuales se identificaron como esméticas a partir de observaciones microscópicas, pero resultan ser cristales caracterizados por tener un esfuerzo en el punto de flujo muy bajo.

De todas ellas, algunas fases (S_A , $S_B(ii)$, S_C , S_F y S_I) son esméticas 2D sin correlacionar, es decir la disposición estructural en una capa dada no está correlacionada con la de capas esméticas próximas. Aunque se pueden considerar fases esméticas correlacionadas (S_E , S_G , S_H y otro tipo de $S_B(i)$), por lo general los polímeros CL forman esméticas tipo A, B sin correlacionar, C, F e I, cuyas características estructurales²⁵ se muestran en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2
Fases esméticas no correlacionadas²⁵.

Tipo de fase	Inclinación	Estructura en la capa	Dirección de inclinación en la capa
A	Ninguna	Desordenada	--
B	Ninguna	Hexagonal	--
C	Inclinada	Desordenada	Uniforme en muestras alineadas
F	Inclinada	Pseudohexagonal	Hacia los lados de la red hexagonal
I	Inclinada	Pseudohexagonal	Hacia los vértices de la red hexagonal

En la fase esméctica S_A los ejes moleculares en una capa dada son paralelos unos respecto a otros¹⁹, siendo su orientación media perpendicular al plano de las capas

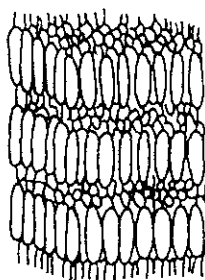
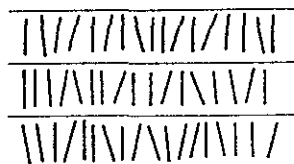


Fig.2.7. Representación esquemática de la fase esméctica S_A .

esmécticas (Fig. 2.7). La disposición de las cadenas dentro de las capas no es ordenada, es decir los centros moleculares de gravedad no muestran orden de largo alcance y por tanto, cada capa se comporta como un verdadero líquido bidimensional. En general, el espesor de la capa (d) es próximo a la longitud (L) de la unidad repetitiva del polímero calculada mediante longitudes y ángulos de enlace habituales y asumiendo una conformación *todo trans*. Sin embargo, estudios de rayos X han mostrado que, en algunos casos, los espaciados laminares pueden ser notablemente más cortos que la longitud molecular extendida. Como norma, esta fase es la fase esméctica menos ordenada, de tal manera que cuando un material exhibe polimorfismo esméctico, la fase esméctica S_A precede a todas las otras modificaciones al enfriar el líquido isótropo o la fase nemática (o colestérica).

La estructura de la fase esméctica S_C se asemeja a la de la fase esméctica S_A en que cada capa es un líquido bidimensional, pero los ejes moleculares están inclinados un cierto ángulo, θ , con respecto a la normal al plano de las capas (Fig. 2.8a) y como

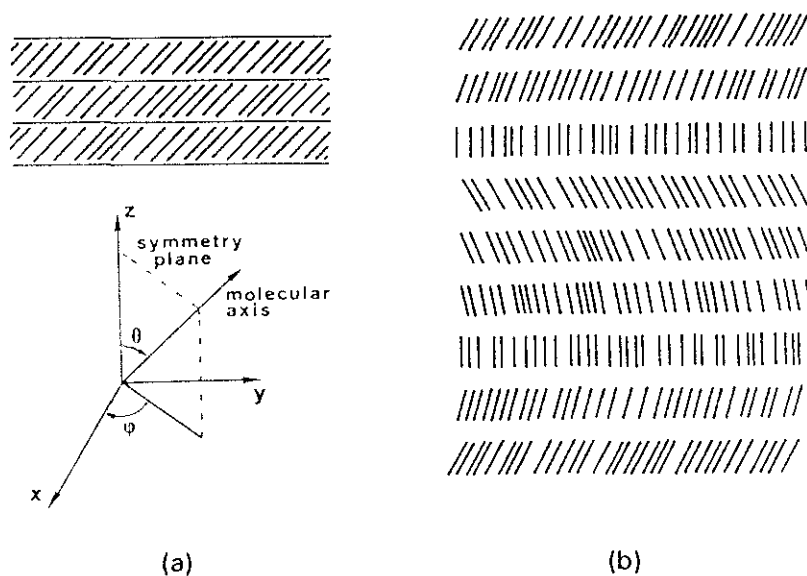


Fig.2.8. Representación esquemática de las fases esmécticas S_C (a) y S_C girada (b).

consecuencia, el material es ópticamente biaxial. Esta fase esméctica S_C es de más baja entropía que la fase S_A , de tal forma que por calentamiento es posible obtener la secuencia de fases: $S_C \rightarrow S_A \rightarrow N \rightarrow I$. Si la fase esméctica S_C se transforma en una fase esméctica S_A a una temperatura alta, el ángulo de inclinación θ disminuye gradualmente y sólo tiene lugar un pequeño cambio en θ durante la transición $S_C \rightarrow S_A$; por tanto, no existe ninguna evidencia de un comportamiento pronunciado de primer orden en el cual el ángulo de inclinación disminuya bruscamente en la transición $S_C \rightarrow S_A$. Por otra parte, las fases esmécticas S_C se pueden girar fácilmente por la adición de moléculas ópticamente activas, resultando una estructura helicoidal con una precesión de la dirección de inclinación sobre el eje Z (Fig. 2.8b).

En la mesofase esméctica S_B las cadenas se disponen en capas, siendo los ejes de las mismas perpendiculares al plano de las capas esmécticas. El aspecto distintivo de esta fase con respecto a la mesofase S_A es que dentro de las capas las cadenas están ordenadas y, por lo general, forman una estructura tipo hexagonal que se aproxima a la estructura de los compuestos cristalinos (Fig. 2.9a). Por ello, algunas veces resulta difícil distinguir entre estados cristalinos y estados CL de fases esmécticas ordenadas, tipo S_B . Dentro de este tipo de empaquetamiento existen otras modificaciones (fases S_F y S_I) con una orientación inclinada de los ejes moleculares respecto al plano de la capa esméctica (Fig.2.9b).

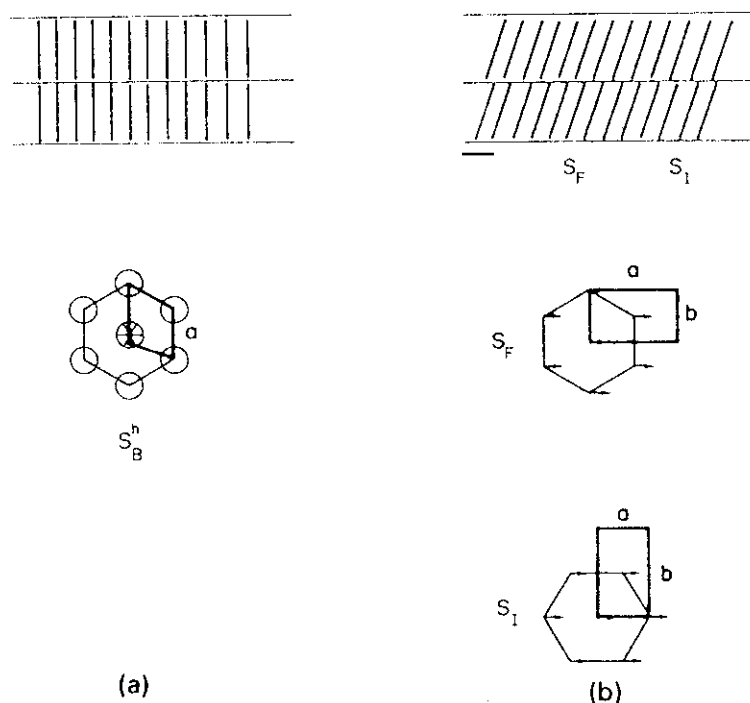


Fig.2.9. Representación de las estructuras locales de las fases S_B (a), S_F y S_I (b). Las flechas indican la dirección de inclinación de las moléculas.

Generalmente, al disminuir la temperatura se forman mesofases con un mayor grado de orden. Así, consistentemente con su orden más alto, las fases esmécticas tendrán lugar a más baja temperatura que la fase nemática o colestérica²⁶ (Fig.2.10). Similarmente, la fase esméctica más ordenada, S_B , es la mesofase de más baja temperatura cuando existe polimorfismo esméctico. A su vez, cuando las fases esmécticas S_A y S_C son estables para un material dado, la mesofase S_C es la modificación de baja temperatura.

Las fases discóticas^{16,20} son de dos tipos fundamentales: nemática y columnar. En la fase nemática, las normales a los discos tienden a apuntar hacia una dirección común (Fig.2.11a), de tal forma que el vector director es perpendicular al plano de alineación de las moléculas planas, en contraste con la fase nemática convencional en donde es paralelo al eje molecular. Sin embargo, con mayor frecuencia, las fases discóticas adoptan disposiciones columnares que pueden exhibir un complejo polimorfismo (Fig.2.11b). Así, el orden dentro de las columnas puede cambiar desde líquido hasta cuasi-cristalino, estando las columnas empaquetadas en condiciones hexagonal o tetragonal,

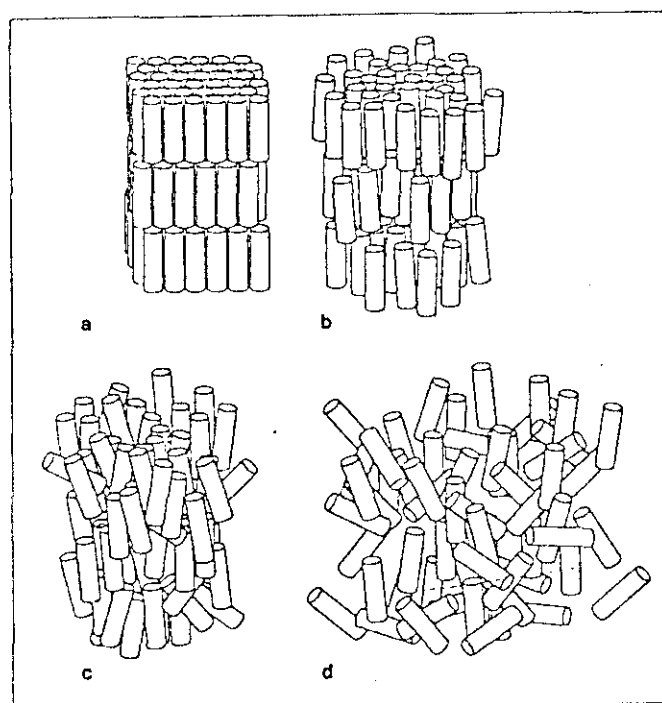


Fig. 2.10. Secuencia de fases de los cristales líquidos con la temperatura²⁶. El sólido cristalino ordenado (a) puede fundir a la fase esméctica (b), y ésta a la fase nemática (c). La fase líquida (d) está completamente desordenada.

pero siendo libres para deslizarse en la dirección paralela a sus ejes. La viscosidad de estas fases discóticas ordenadas es considerablemente más alta que la de las discóticas nemáticas.

2.1.2 POLIMEROS CRISTALES LIQUIDOS

El carácter CL típico en los polímeros, resultante de la combinación de características de cristal líquido y de polímero, se refleja fundamentalmente en el comportamiento de fase. Así, análogamente a los CL de bajo peso molecular, los CLP's pueden exhibir las mesofases anteriormente descritas que, por lo general, muestran una ampliación del intervalo de estabilidad en comparación con las sustancias de bajo peso

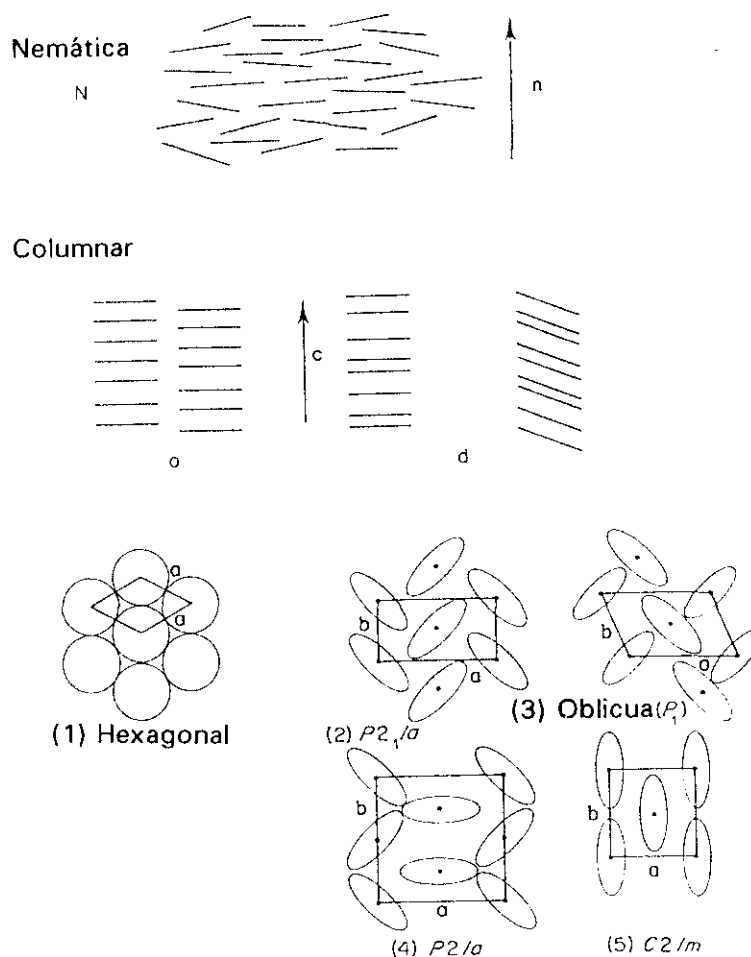


Fig.2.11. Estructuras de las fases discóticas. Las líneas representan los planos de las moléculas. (1)-(5) son proyecciones en el plano de las celdillas 2D de las columnas. Los círculos indican que los planos moleculares son normales al eje de la columna y los óvalos que están inclinados.

molecular, ya que la polimerización de moléculas mesógenas siempre estabiliza el estado de cristal líquido. Asimismo, la naturaleza polímera domina el comportamiento de la fase sólida por debajo del fundido anisótropo, existiendo estados semicristalinos o vítreos los cuales son muy comunes para polímeros no-mesomorfos convencionales.

Dos de las cuestiones primordiales en la descripción del comportamiento de fase en polímeros mesomorfos son la cristalinidad de la muestra y las fases presentes en el sistema. Las macromoléculas lineales flexibles muestran al enfriarse sólo cristalización parcial (cristalinidades típicas de 30-90%); sin embargo, la formación de cristales líquidos macromoleculares parece ser virtualmente completa. Además, cuando el grupo mesógeno

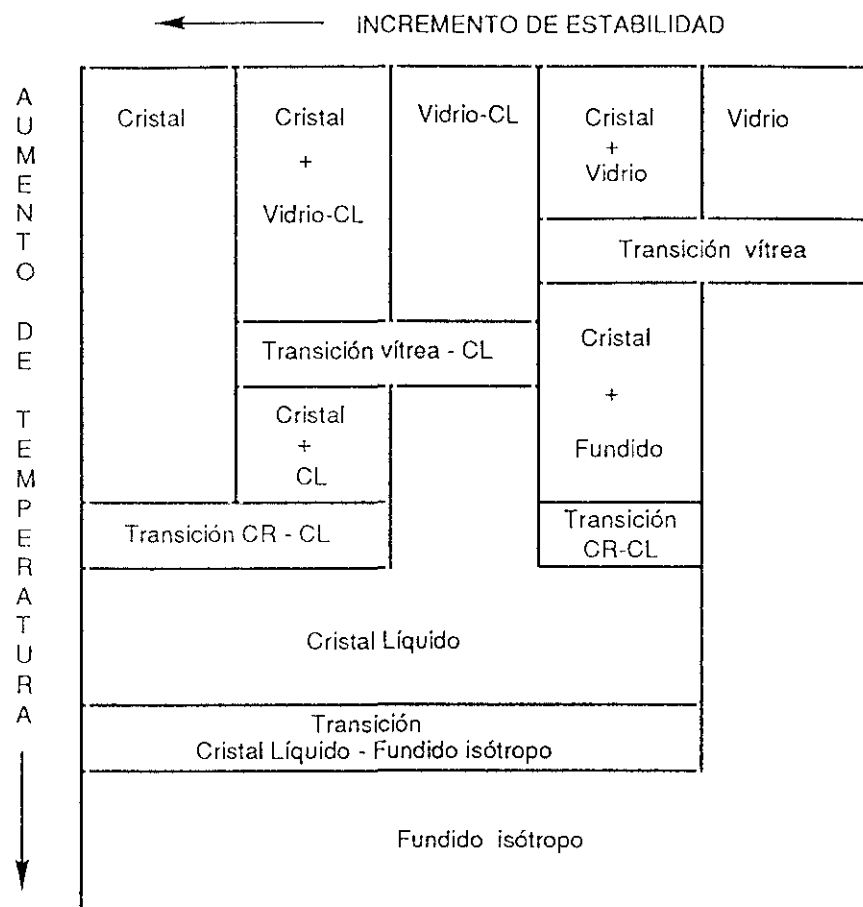


Fig. 2.12. Diagrama esquemático de los posibles estados de un material que forma un cristal líquido. Sólo la parte izquierda del diagrama corresponde a estados en equilibrio. Los estados hacia la derecha tienen una metaestabilidad o inestabilidad creciente.

es suficientemente móvil, se necesita sólo un pequeño subenfriamiento para la transición al estado cristal líquido. Respecto al segundo aspecto, los materiales que forman cristales líquidos tienen cinco posibles fases puras: vidrio amorfo, vidrio-CL, cristal totalmente ordenado, cristal líquido y fundido isótropo. Adicionalmente pueden existir cuatro estados con dos fases: cristal y vidrio-CL, cristal y cristal líquido, cristal y vidrio amorfo, cristal y fundido isótropo. Las correlaciones entre estas fases¹⁶ se muestran en la Fig. 2.12, en la que las temperaturas de las transiciones están dadas en la secuencia relativa más probable. La flecha de la parte superior indica el incremento en estabilidad de las diversas combinaciones de fase, aunque para la ubicación exacta de los tres grupos de fases intermedios habría que tener en cuenta el nivel de cristalinidad del segundo y cuarto

estado. Las posibles transiciones de fase, mostradas en este diagrama, se indicaron ya con anterioridad en el esquema de la Fig. 2.1 mediante flechas dobles. Así, las transiciones entre las tres fases inferiores, correspondientes a la parte izquierda del diagrama 2.12, deben ocurrir próximas al equilibrio y pueden ser descritas como transiciones termodinámicas de primer orden (definición de Ehrenfest)²⁷. Las transiciones desde y hacia los estados vítreos están limitadas a los correspondientes pares de fases sólidas y móviles, aproximándose a una transición de segundo orden (no existe calor o entropía de la transición, pero sí un "salto" en la capacidad calorífica). Asimismo, un material dado puede presentar diversas mesofases, cada una de ellas con un intervalo definido de temperatura y separadas unas de otras por transiciones de primer orden. Con el fin de minimizar la confusión en la designación de las temperaturas de transición se puede adoptar un sistema en el que se indican las fases implicadas y la dirección del cambio: $T_{CR \rightarrow I}$ (verdadera T_m) es la fusión completa del cristal al fundido isótropo, $T_{CR \rightarrow CL}$ es la transformación del cristal al cristal líquido, pudiendo abreviarse como T_1 para determinados fines aunque se corresponde con la " T_m " en cristales líquidos enantiotrópicos; y $T_{CL \rightarrow I}$ es la denominada temperatura de isotropización (T_i) o "clearing" (T_{cl}) - ya que el CL es generalmente opaco - y supone el cambio final del cristal líquido al fundido isótropo transparente.

La transformación cristal-cristal líquido es una transición de primer orden, lo cual en análisis térmico se asemeja a la fusión completa. Las entalpías de esta transición dependen fundamentalmente del grado de orden del CL en cuestión, y por tanto del tipo de mesofase formada. La mesofase nemática, con un bajo grado de orden, se encuentra energéticamente próxima al isótropo y por ello el calor de transición es sólo ligeramente más pequeño que el de la verdadera fusión. Por el contrario, si la fase es esméctica, al tener un mayor grado de orden, se encuentra energéticamente más alejada del isótropo y por tanto el calor de transición es considerablemente inferior al calor de la fusión total. Por otro lado, tanto las temperaturas como los calores de transición del cristal a la mesofase dependen sensiblemente de la historia térmica de la muestra, mientras que la transición de la mesofase al estado isótropo está mucho menos sujeta a dicho efecto. Esta segunda transición está gobernada significativamente por la entropía, de tal modo que asumiendo un proceso en equilibrio, la entropía de esta transición, ΔS_i , se puede determinar a partir de la temperatura de isotropización, T_i , y de la entalpía de la transición,

ΔH_i . Los valores de ΔS_i aportan información sobre el orden presente en el sistema cuando se considera que el estado isotrópico está igualmente desordenado en todos los sistemas; de este modo, el cambio entrópico debe ser mayor para una fase esméctica que para una nemática, aunque pueden existir discrepancias, originadas por diferencias de peso molecular entre los polímeros. Asimismo, reflejando el mayor grado de orden en las fases esmécticas, los calores de la transición esméctico-líquido isotrópico son generalmente más altos que los de los otros dos tipos de transiciones mesofase-fundido isotrópico. Así, sobre la base de estas asignaciones en la magnitud de las entalpías de transición, la calorimetría puede ser empleada para identificar los tipos de mesofases. En cristales líquidos de bajo peso molecular, la entalpía de isotropización es generalmente una pequeña fracción aproximadamente 3-5%, de la entalpía de "fusión". Sin embargo, en polímeros la cristalinidad incompleta en el sólido, así como los efectos de la historia térmica y la naturaleza de la mesofase polímera, pueden hacer que los valores de entalpía de la "fusión" e isotropización sean muy similares.

Los diversos comportamientos térmicos de los polímeros CL están determinados por la propia naturaleza de los mismos, existiendo polímeros cristalizables y no cristalizables²¹ (Fig. 2.13). Por consiguiente, al enfriar desde la mesofase el polímero puede solidificarse por cristalización, o bien, si la cristalización está inhibida, ya sea porque el enfriamiento es demasiado rápido o por la incapacidad inherente del sistema, la solidificación tendrá lugar a la temperatura de transición vítrea para formar un vidrio cristal-líquido. Por lo general, como resultado de la tendencia hacia el equilibrio, resulta difícil subenfriar el fundido isotrópico para dar un vidrio amorfo cuando es posible la formación del cristal líquido¹⁶, siendo necesarias en este caso técnicas de subenfriamiento muy rápido.

En el caso de polímeros CL cristalizables²¹ (Fig. 2.13a), los cuales son esencialmente aquellos que contienen grupos mesógenos en la cadena principal, el estado CL se observa por encima de la temperatura de "fusión" (T_m ó T_i) y hasta la temperatura de isotropización (T_i); en el intervalo T_m - T_i el fundido muestra anisotropía y puede fluir. Así, los polímeros se comportan de igual modo que los cristales líquidos de bajo peso molecular aunque la viscosidad de los primeros es sustancialmente más alta.

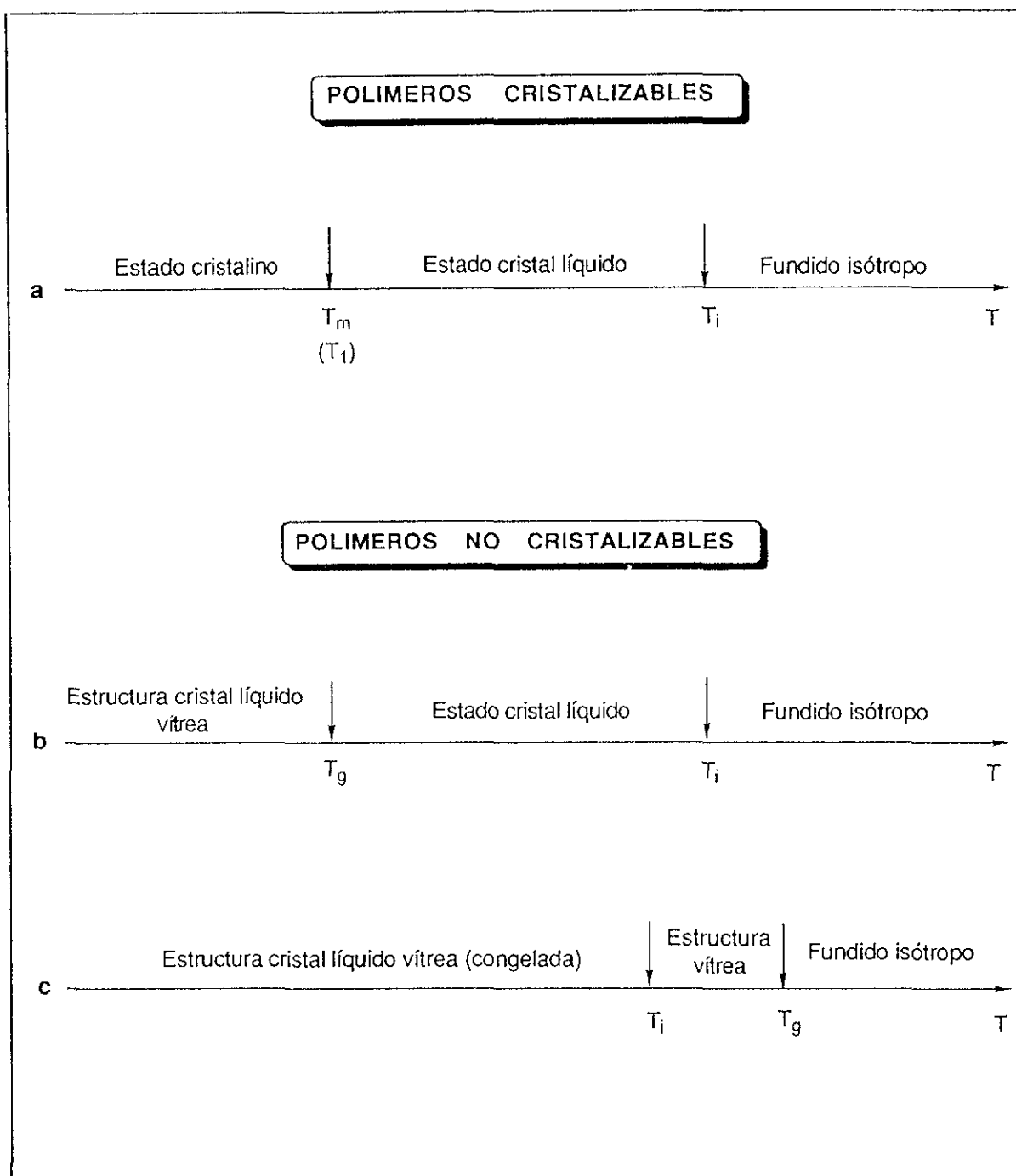


Figura 2.13. Comportamientos térmicos de los polímeros cristales líquidos.

La mayoría de los polímeros CL de cadena principal son de carácter semicristalino y su comportamiento térmico es, a menudo, complicado. Las curvas de DSC de poliésteres termotrópicos¹⁹ muestran, generalmente, una transición vítrea, un pico de "fusión" y transiciones mesofase-mesofase y/o mesofase-líquido isotrópico. Las muestras subenfriadas rápidamente pueden presentar la denominada *cristalización fría* cuando se calientan por encima de la transición vítrea. Sin embargo, el comportamiento a baja temperatura depende de la velocidad de enfriamiento, de tal modo que cuanto más lenta es la velocidad de enfriamiento, más pequeñas son la transición vítrea y la exoterma de *cristalización fría*. El pico de "fusión" está frecuentemente desdoblado, observándose como transiciones adicionales de primer orden. Estas pueden ser una indicación de polimorfismo en el estado sólido, pero por lo general son originadas por diferencias fundamentales en morfologías cristalinas o por sucesivas fusiones y recristalizaciones de regiones de cristalinidad imperfecta (formas interconvertibles del polímero que difieren en tamaño y perfección cristalina). Además, se ha observado la existencia de más de una mesofase, lo cual conduce a la presencia de dos o más transiciones cristal líquido en el termograma. También resulta interesante señalar que, usualmente, al enfriar el líquido isotrópico, las transiciones isotrópico-mesofase y mesofase-mesofase son casi reversibles, mientras que se aprecia un marcado grado de subenfriamiento para las transiciones mesofase-sólido y sólido-sólido. Todo lo expuesto pone de manifiesto la difícil interpretación de los diagramas DSC de este tipo de polímeros CL, de tal forma que la naturaleza de las transiciones y la caracterización de las mesofases sólo se puede establecer combinando el análisis térmico con la microscopía óptica y la difracción de rayos X.

Un comportamiento diferente se observa para polímeros no cristalizables (Fig. 2.13b, c), los cuales incluyen la inmensa mayoría de polímeros con grupos mesógenos laterales. En este caso el límite inferior de temperatura para la existencia del estado CL es la temperatura de transición vítrea T_g (y no la temperatura de "fusión" como para polímeros cristalizables), por encima de la cual se exhibe movilidad segmental. Como norma general, esta temperatura es más baja que la de isotropización, y en el intervalo T_g - T_i el polímero se encuentra en un estado de CL, bien en forma de elastómero o de fundido viscoso (Fig.2.13b).

En contraste con los cristales líquidos de bajo peso molecular, los cuales generalmente cristalizan al enfriar, los polímeros CL pueden pasar por una transición vítrea cuando se enfrían. La estructura cristal líquido característica de la mesofase se mantiene entonces en un estado vítreo y por tanto, debajo de la T_g esta estructura CL está "congelada", tratándose realmente de un polímero vítreo que tiene estructura de CL. Esto constituye una de las peculiaridades más interesantes de los polímeros CL, la cual hace posible, utilizando la fase CL capaz de fluir y enfriando el polímero por debajo de la T_g , vitrificar y fijar estructuras CL (con anisotropía intrínseca de propiedades mecánicas, ópticas y eléctricas, entre otras) en un material sólido. Si hasta la T_i el polímero no se reblandece al calentar, implica que su T_g hipotética es más alta que la T_i , y el polímero se encuentra en un estado vítreo con una estructura CL "congelada" (Fig. 2.13c). La mayoría de los polímeros CL no cristalizables con grupos mesógenos directamente unidos a la cadena principal pertenecen a este grupo de compuestos CL vítreos.

La posibilidad de existencia de la mesofase en un estado tipo caucho, típico de compuestos macromoleculares con capacidad natural para soportar deformaciones grandes reversibles, revela interesantes perspectivas desde el punto de vista de la creación de nuevos tipos de materiales CL en forma de filmes elásticos, así como para el desarrollo de una teoría del comportamiento viscoelástico de tales elastómeros inusuales.

Los polímeros CL de cadena rígida, aunque ofrecen propiedades atractivas, tienen el inconveniente de presentar altos puntos de fusión (algunas veces no detectados antes de la degradación de la muestra), haciendo imposible la transición directa al estado de cristal líquido e impidiendo su procesabilidad en el estado fundido. Por consiguiente, el problema del diseño de un polímero termotrópico de cadena principal es reducir la temperatura de fusión dentro de un límite razonable, de modo que sea suficientemente estable al calor para obtener una fase de cristal líquido a una temperatura por debajo de la de descomposición, y así poder ser moldeado por inyección o hilado en fundido. Mientras los sistemas liotrópicos están basados comúnmente en polímeros que contienen grupos amida en la cadena principal, los sistemas termotrópicos se basan en polímeros que contienen grupos éster u otros grupos de unión libres de enlaces de hidrógeno. Incluso sin esta asociación intercadena, se necesitan métodos para reducir las temperaturas de transición, los cuales se pueden dividir básicamente en^{19,28}:

- 1- Introducción de espaciadores flexibles para separar los grupos mesógenos situados en la cadena principal.
- 2- Sustitución de los anillos aromáticos.
- 3- Adición de un elemento de disimetría en la cadena principal mediante copolimerización de unidades mesógenas de diferentes formas.
- 4- Copolimerización con unidades no-lineales, no-mesógenas.

Todos estos métodos pueden producir una disminución de las temperaturas de transición sin afectar adversamente la estabilidad de la mesofase, pero la mayor parte de la literatura concerniente a polímeros CL de cadena principal refleja la utilización de espaciadores flexibles²⁹ para este propósito. La incorporación de espaciadores flexibles, del tipo $-(CH_2)_n-$; $-(CH_2-CH_2O)_n-$; $-(R_2SiO)_n-$ en la cadena principal origina los siguientes efectos:

- i) Las temperaturas de transición disminuyen progresivamente al aumentar la longitud del grupo espaciador, reflejando el decremento de la estabilidad térmica de la mesofase con la disminución de la polaridad y rigidez molecular. Además, las temperaturas de transición de los polímeros son aproximadamente iguales para los dos primeros tipos de espaciadores, pero mucho más bajas para polímeros con espaciadores tipo siloxano.
- ii) Las temperaturas de transición muestran una típica alternancia par-impar, de modo que son más altas para polímeros con un número par de átomos en el espaciador que para homólogos adyacentes con un número impar. Generalmente, la T_i no es tan sensible como la T_m a este efecto par-impar, lo que origina una ampliación del intervalo mesomorfo para los miembros de la serie impar.
- iii) La tendencia a un comportamiento predominantemente nemático es reemplazada por un comportamiento esméctico en los homólogos de cadena más larga.

Por tanto, el grupo espaciador juega un papel muy importante para determinar las temperaturas de transición, el intervalo mesomorfo y la naturaleza de la fase CL.

En esta línea, nuestro estudio está dirigido a analizar el efecto de la estructura del espaciador flexible sobre el comportamiento mesofásico de polibibenzoatos termotrópicos. A su vez, este estudio es de gran interés por la necesaria clarificación de la naturaleza y características específicas del estado CL en compuestos macromoleculares.

2.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Los aspectos esenciales del comportamiento de fase en polímeros mesomorfos se pueden establecer mediante el análisis térmico diferencial, el cual permite la determinación de las transiciones de fase y parámetros termodinámicos asociados. Así, la calorimetría diferencial de barrido (DSC) mide los efectos térmicos asociados a cambios físicos o químicos de una sustancia cuya temperatura se aumenta o disminuye a velocidad constante. El registro consiste en la representación, en función del tiempo, de la diferencia de energía que es necesario suministrar a la muestra problema y a la de referencia para mantenerlas a la misma temperatura. Esta diferencia de energía es equivalente a la energía térmica absorbida o disipada en el curso de una transición por el material considerado.

Se han utilizado dos calorímetros diferenciales, un Perkin-Elmer DSC7 y un Mettler TA 3000 acoplado con un horno DSC-30 y una unidad de control TC10. La calibración de los aparatos se llevó a cabo con dos sustancias de referencia, indio ($T_m = 156.6^\circ\text{C}$, $\Delta H_m = 28.45 \text{ J/g}$) y zinc ($T_m = 419.5^\circ\text{C}$, $\Delta H_m = 108.37 \text{ J/g}$). La velocidad de barrido

generalmente utilizada fue 20°C/min y el peso de las muestras osciló entre 10 y 16 mg. Las temperaturas de transición se tomaron en el punto máximo de la curva endoterma o exoterma.

También se obtiene considerable información sobre la estructura de los polímeros CL a partir de sus texturas ópticas y datos de difracción de rayos-X. La caracterización de polímeros cristales líquidos termotrópicos por microscopía de luz polarizada es un *método muy directo y, siempre que sea posible, como suele ocurrir en polímeros CL liotrópicos y en materiales de bajo peso molecular, debe llevarse a cabo en los estadios iniciales de la investigación de aquellos materiales.*

Por otro lado, el aspecto o "textura" del fundido depende de la estructura de la mesofase y, por consiguiente, es en principio posible identificar directamente por microscopía el tipo de mesofase presente. Sin embargo, a causa de la alta viscosidad de los polímeros fundidos, lo cual origina un retardo de todos los procesos estructurales y de relajación, es bastante difícil obtener texturas características para los polímeros CL. Los polímeros termotrópicos a veces tardan minutos u horas en mostrar texturas reconocibles, y en ese período de tiempo los polímeros pueden descomponerse. Así, en nuestro caso, los polímeros muestran texturas homeotrópicas, con aparición de birrefringencia por cizallamiento, aunque no resultaron ser texturas muy definidas, debido posiblemente a sus altos pesos moleculares. Por ello, la microscopía no resultó muy adecuada para caracterizar la mesofase. En cualquier caso, conviene utilizar este método en conjunción con otros tipos de caracterización, tales como el análisis térmico y la difracción de RX.

El análisis de polímeros termotrópicos por difracción de RX resulta fundamental para la identificación de la estructura del fundido cristal líquido, así como para evaluar los cambios estructurales que se producen en las transiciones de fase detectadas por DSC. Los estudios de difracción de RX a ángulos altos se han realizado con un difractómetro Philips, equipado con una cámara de temperatura variable. Los difractogramas se registraron en un intervalo de 2θ entre 2° y 37° a una velocidad de 2°C/min, utilizando radiación CuK_α filtrada a través de Ni. Las muestras, moldeadas adecuadamente para su inserción en la cámara, fueron sometidas desde el fundido isótropo a una disminución progresiva de la temperatura hasta temperatura ambiente, y posteriormente calentadas

hasta isotropización total, registrándose los correspondientes difractogramas a diversas temperaturas. Los filmes de los polímeros para las medidas de RX fueron preparados en una prensa Collin provista de placas cromadas finamente pulidas. Las muestras fueron moldeadas previa fusión y enfriadas, a presión constante (20MPa), mediante circulación de agua fría dentro de los platos.

Los diagramas fotográficos de difracción de rayos X a ángulos altos se obtuvieron en placas Polaroid con un generador Siemens K710, utilizando colimación puntual y cámara de película plana a una distancia de 60 mm. Las muestras se prepararon por enfriamiento desde el fundido, estudiándose tanto la muestra original (sin orientar) como la misma estirada hasta una relación de, aproximadamente, 10:1.

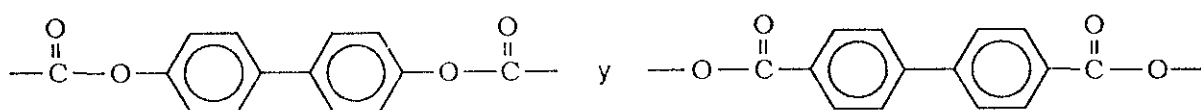
Los estudios de difracción a bajos ángulos se llevaron a cabo utilizando radiación sincrotrón en el Laboratorio Daresbury (estación 8.2) del Reino Unido. Se utilizaron dos distancias detector-muestra distintas: 3.2 m y 1.6 m, las cuales permiten acceder a un intervalo de espaciados comprendidos entre 26 y 600 Å en el primer caso y entre 15 y 350 Å en el segundo. La calibración de los espaciados se realizó con una muestra de colágeno de cola de rata ($L = 670$ Å). En la primera serie de experimentos se analizaron *varias muestras de polímeros, en forma de filmes, templadas a temperaturas diferentes y distintos tiempos*. En una segunda serie se realizaron diversos experimentos en capilares de 1 mm de diámetro, analizando, en tiempo real, las transiciones de fase producidas por diversos programas de temperatura, mediante el empleo de un controlador Linkam TMS91 y una platina calentable Linkam THMS 600, especialmente diseñada para el uso de capilares. En un experimento típico, se registran resultados a intervalos de 10 s, mientras la muestra es sometida a un cierto programa de temperatura. Después de las correcciones pertinentes, es decir, la sustracción de la difracción de un capilar vacío, la normalización según la respuesta del detector y el calibrado mediante el colágeno, es posible obtener los diagramas tridimensionales intensidad-espaciado-temperatura.

2.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A pesar de existir relaciones entre la estructura molecular y la mesofase formada, la predicción del tipo de mesofase a partir de la estructura molecular de los polímeros CL es una cuestión todavía no resuelta. Sin embargo, se pueden considerar diversas generalizaciones con respecto a cómo la estructura molecular: (1) conduce a la formación de un cristal líquido, (2) afecta a la estabilidad térmica de la mesofase, y (3) favorece el estado esméctico frente al nemático o colestérico.

Los CL macromoleculares pueden ser producidos por una amplia variedad de estructuras²⁹, siendo la mayor parte de carácter aromático. Los más próximos a los CL de bajo peso molecular son aquellos que poseen grupos mesógenos en la cadena principal (o lateral), enlazados por espaciadores flexibles. Entre los grupos mesógenos que confieren naturaleza de cristal líquido se ha elegido el grupo bifenilo, en el que la planaridad y rigidez parecen ser factores fundamentales para la formación de la mesofase.

La mayoría de los cristales líquidos conocidos que contienen el grupo mesógeno bifenilo exhiben mesofases esmécticas^{30,31}. Las fuerzas atractivas entre los anillos de bifenilo y la forma molecular anisótropa característica de este mesógeno (que, aunque no es completamente planar, a causa de las repulsiones entre átomos de hidrógeno en las posiciones orto, se considera de estructura esencialmente rígida y plana) favorecen una estructura en capas y por tanto, estabilizan las fases esmécticas respecto a las fases nemáticas. Sin embargo, algunos de los miembros de la serie de poliésteres preparados a partir del 4,4'-dihidroxibifenilo son nemáticos³², mientras que aquellos basados en el ácido *p,p'*-bibenzoico son enteramente esmécticos^{33,34}. Luego el grupo mesógeno bifenilo da lugar a poliésteres tanto esmécticos como nemáticos, dependiendo



de la dirección de enlace del grupo éster. Así, si el mesógeno es un éster fenólico, el estado nemático está favorecido mientras que un éster mesógeno basado en ácidos aromáticos conduce exclusivamente a polímeros esmécticos. En este último caso, el grupo carboxilato es más probable que sea coplanar con los anillos bencénicos, dando lugar a una longitud mayor de la unidad rígida conjugada. Esta conjugación de las unidades carboxilo con los anillos bencénicos se destruye al invertir el enlace en los ésteres del dihidroxibifenilo. Además, el efecto de los grupos éster reversibles se pone de manifiesto en el intervalo de estabilidad de la mesofase. Cuando las comparaciones son posibles, parece ser que los polímeros constituidos por espaciadores carboxiterminados casi siempre tienen intervalos de estabilidad de la mesofase más amplios. Hasta ahora no se puede ofrecer ninguna explicación para el estrechamiento del intervalo de estabilidad térmica de la mesofase en poliésteres basados en espaciadores flexibles oxiterminados. En definitiva, puesto que la planaridad y rigidez de estas unidades es muy importante para la formación de la mesofase y aquéllas se encuentran afectadas por la conjugación, es lógico pensar que la inversión de enlace conduzca a la formación de distintas mesofases. No obstante, es interesante resaltar que en ambos casos (enlaces O---O---COO--- y O---O---O---CO---) se obtienen

mesofases esmécticas, ya sea total o parcialmente, lo cual indica la tendencia del grupo bifenilo a generar estados CL esmécticos.

Por otra parte, es significativo que los diésteres de bajo peso molecular del ácido *p,p'*-bibenzoico no exhiben comportamiento de cristal líquido³⁰. Este hecho indica que los polímeros CL pueden sintetizarse, como regla general, a partir de compuestos mesógenos, pero no es necesario que el monómero forme una mesofase para transformarse en un cristal líquido polímero. En realidad, existe un gran número de *monómeros mesógenos que no forman mesofases, pero su polimerización conduce a polímeros mesomorfos.*

El grupo mesógeno es la parte de la cadena polímera que determina esencialmente, pero no únicamente si el polímero será o no cristal líquido y el tipo de mesofase formada. Sin embargo, las diferentes naturalezas estructurales del espaciador flexible conferirán características únicas al polímero final, resultando evidente que el papel del espaciador es más complejo que el simple desacoplamiento de las unidades mesógenas. El comportamiento mesomorfo es el resultado de la acción conjunta mesógeno-espaciador, siendo de considerable interés estudiar el efecto del espaciador sobre las propiedades de polímeros con la misma unidad mesógena.

2.3.1 COMPORTAMIENTO DE FASE DEL POLI(*p,p'*-BIBENZOATO DE HEPTAMETILENO)

En diversos estudios^{30,33-35} se ha analizado la influencia de la longitud del espaciador polimetilénico sobre las propiedades de polibibenzoatos termotrópicos. Los efectos observados en esta serie de poliésteres se pueden dividir esencialmente en : (1) Una disminución de las temperaturas de transición al aumentar la longitud del espaciador; (2) Una oscilación par-impar en las temperaturas de transición, de modo que los polímeros con un número par de unidades metileno en el espaciador tienen generalmente temperaturas de transición más altas (Fig. 2.14a). Análogamente, este efecto se observa en las entropías y entalpías de transición, indicando que la mesofase de los miembros pares tiene un mayor grado de orden (Fig. 2.14b); y (3) Todos los polímeros forman invariablemente una fase esméctica tipo S_A . La naturaleza par-impar de las unidades

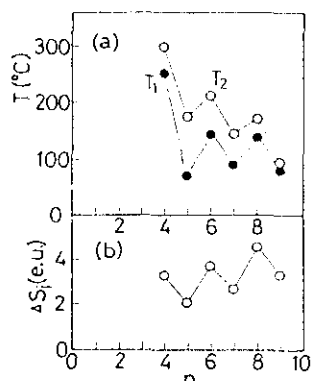


Fig. 2.14. Variación (a) de las temperaturas de transición (T_1 y T_2) y (b) entropía de transición (ΔS_i) con el número (n) de unidades de metileno de diferentes poliésteres termotrópicos de la serie del poli(bibenzoato de n metileno).

metilénicas se refleja también en la longitud de la capa esméctica (Fig. 2.15), poniendo de manifiesto la diferente disposición estructural en la mesofase.

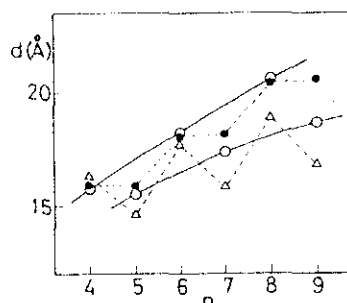


Fig.2.15. Variación del espesor de la capa esméctica (d) con el número (n) de unidades metilénicas: (\circ) espesor observado (d_{obs}) a una temperatura 10°C mas baja que T_2 ; (\bullet) espesor calculado (d_{c2}) por el modelo del cono difuso; (Δ) espesor calculado (d_{c3}) por el modelo del estado isómero rotacional, para diferentes polibibenzoatos de n metileno.

Aunque algunos aspectos del comportamiento del poli(p,p' -bibenzoato de heptametileno), P7MB, ya han sido publicados³⁵ uno de nuestros objetivos es estudiar con más detalle el comportamiento mesofásico de este poliéster. Además, este estudio tiene una importancia fundamental para poder establecer posteriormente comparaciones con su homólogo, el poli[p,p' -bibenzoato de oxibis(trimetileno)], PDTMB, y, por tanto, analizar el efecto de un grupo éter en el espaciador sobre el comportamiento termotrópico.

El comportamiento de fase del P7MB se estudió por DSC, cuyos ciclos de

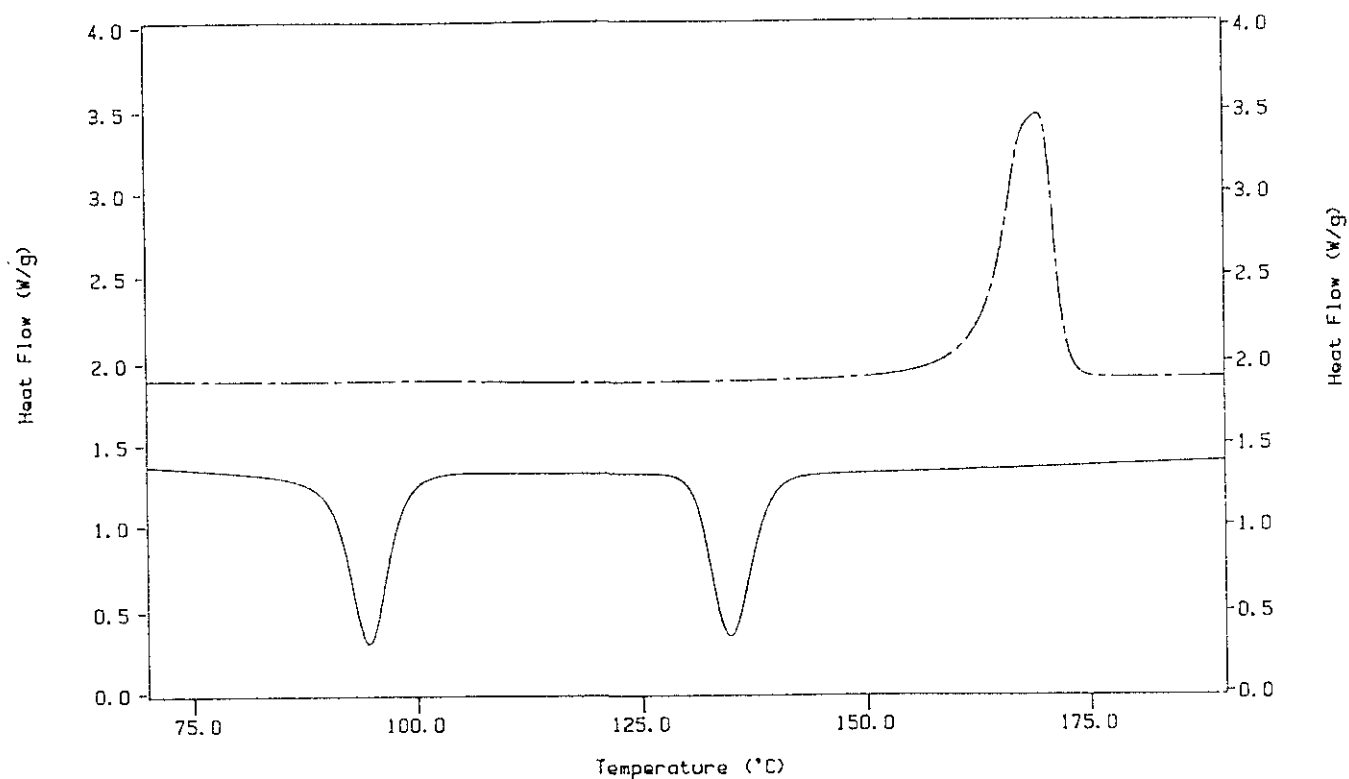


Fig. 2.16. Curvas DSC del P7MB representando un ciclo de enfriamiento (abajo) desde el fundido isótropo, y el posterior ciclo de calentamiento (arriba). Velocidad de barrido: 20 cm/min.

enfriamiento y calentamiento se muestran en la Fig. 2.16. La curva de enfriamiento desde el fundido isótropo presenta dos exotermas localizadas a 135°C y 95°C, mientras que en el posterior ciclo de calentamiento sólo se observa una endoterma con un máximo a 168°C. Estos resultados son similares a los publicados previamente por Watanabe et al.³⁵, aunque con ligeras variaciones en las temperaturas, debido posiblemente a diferencias en el grado de polimerización.

Con el fin de conocer la naturaleza de las transiciones de fase detectadas por DSC, se llevó a cabo en primer lugar un análisis del comportamiento estructural a diferentes temperaturas, mediante difracción de rayos X a altos ángulos (WAXD) . En la Fig. 2.17

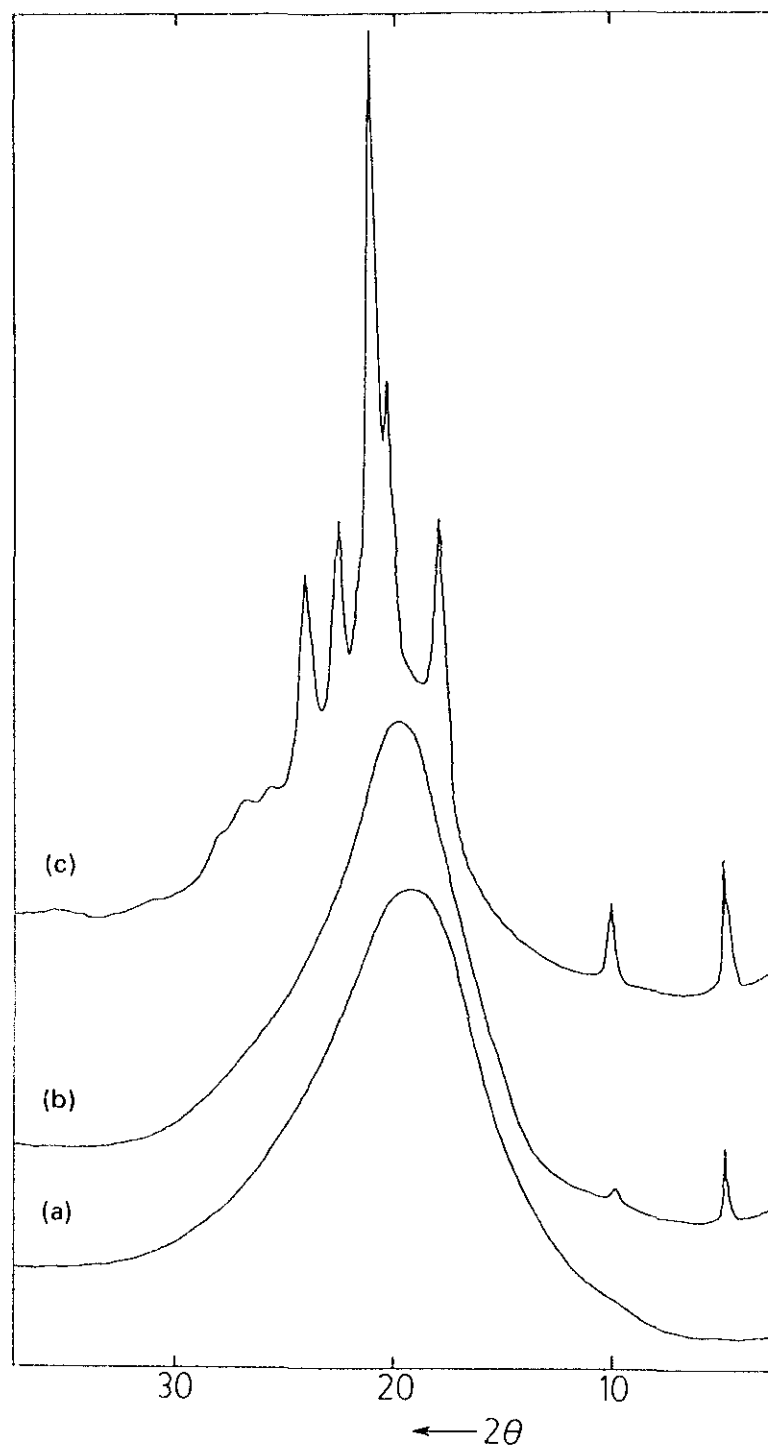


Fig.2.17. Difractogramas de rayos X del P7MB, obtenidos a diferentes temperaturas:(a) 182°C, (b) 152°C y (c) 72°C. Se ha suprimido el ruido de fondo.

se muestran los difractogramas del P7MB a tres temperaturas diferentes, elegidas como representativas del comportamiento de este polímero. El difractograma obtenido a 182°C (Fig. 2.17a) corresponde al fundido isotrópico, el cual no muestra ninguna reflexión aguda característica de alguna clase de orden, sino que únicamente exhibe una reflexión ancha y difusa centrada a 4.6 \AA ($2\theta = 19^\circ$). Sin embargo, en el segundo diagrama, registrado a 152°C (Fig. 2.17b), se observa una reflexión aguda a $2\theta \approx 5 \pm 0.2^\circ$, correspondiente a un espaciado de Bragg de $17.6 \pm 0.7 \text{ \AA}$, junto con su segundo orden (débil) a $2\theta = 10^\circ$ ($d = 8.8 \text{ \AA}$). Esta reflexión está asociada con un orden esméctico en el empaquetamiento de las cadenas polímeras de acuerdo con el sistema de identificación desarrollado por Devries³⁶, de modo que el espaciado observado ($d = 17.6 \text{ \AA}$) se puede atribuir a la longitud de las capas esmécticas. Asimismo, el difractograma a 152°C presenta un pico ancho centrado a 4.4 \AA ($2\theta = 20^\circ$) con una forma difusa similar a la del fundido isotrópico, el cual indica que la disposición lateral de las cadenas dentro de las capas es desordenada, dando lugar a una distribución cuyo máximo es la distancia más probable entre cadenas. Por tanto, el P7MB presenta una mesofase esméctica "desordenada", tipo S_A o S_C , cuya elucidación estructural se discutirá posteriormente. Adicionalmente, resulta necesario mencionar que el diagrama de la Fig. 2.17b puede no ser representativo de la mesofase al completo, puesto que el cristal líquido se desarrolla muy lentamente a 152°C (véase capítulo 3). Por último, el diagrama a 72°C es característico de una estructura con un elevado grado de orden, presumiblemente un cristal tridimensional (Fig. 2.17c). Las reflexiones asociadas con el orden inter- e intramolecular en la estructura cristalina 3D se muestran en la Tabla 2.3. Aparentemente se podría pensar que las estructuras cristalina y esméctica coexisten, puesto que la reflexión a bajos ángulos de ambas parece coincidir; sin embargo, los resultados que se muestran a continuación, utilizando radiación de sincrotrón, revelan una variación en la posición de la mencionada reflexión al producirse la transformación del cristal líquido a cristal tridimensional. Además, este hecho resulta evidente por el comportamiento termotrópico (monotrópico) intrínseco del P7MB, como se detallará posteriormente, ya que si el cristal y el cristal líquido coexistiesen, el análisis térmico reflejaría la existencia de una transición adicional asociada con el cristal líquido en los experimentos de cristalización isotérmica a partir del fundido. Por otra parte, el grado de cristalinidad ($\alpha \approx 45\%$) se ha estimado a partir de la relación del área de la región cristalina con respecto al área total en el difractograma de la Fig. 2.17c, considerando el halo amorfo de difracción del fundido isotrópico. Este valor de cristalinidad

obtenido por rayos X permite extrapolar el calor de fusión aparente para obtener la entalpía de la muestra 100% cristalina, siendo este parámetro muy importante en el análisis de la cinética de cristalización (capítulo 3). Sin embargo, no existe ningún método experimental aceptado para la determinación del grado de cristalinidad líquida, lo cual constituye una limitación y dificultad añadidas en la caracterización de la mesofase de los polímeros termotrópicos, aunque se supone que en la mesofase está involucrada la totalidad del material.

Tabla 2.3

Angulos de difracción^a y espaciados de la estructura cristalina del P7MB

$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{\AA})$
5.0	17.6
10.0	8.8
18.0	4.9
20.2	4.4
20.9	4.2
22.7	3.9
23.9	3.7
25.6	3.5
26.8	3.3
28.0	3.2

^a Error estimado: $\pm 0.2^{\circ}$

A temperaturas inferiores a 72°C se obtuvieron difractogramas idénticos de la estructura cristalina 3D, y también en un ciclo de calentamiento posterior, en el cual se mantiene el mismo modelo de difracción hasta isotropización total, es decir, la mesofase no se detectó al calentar.

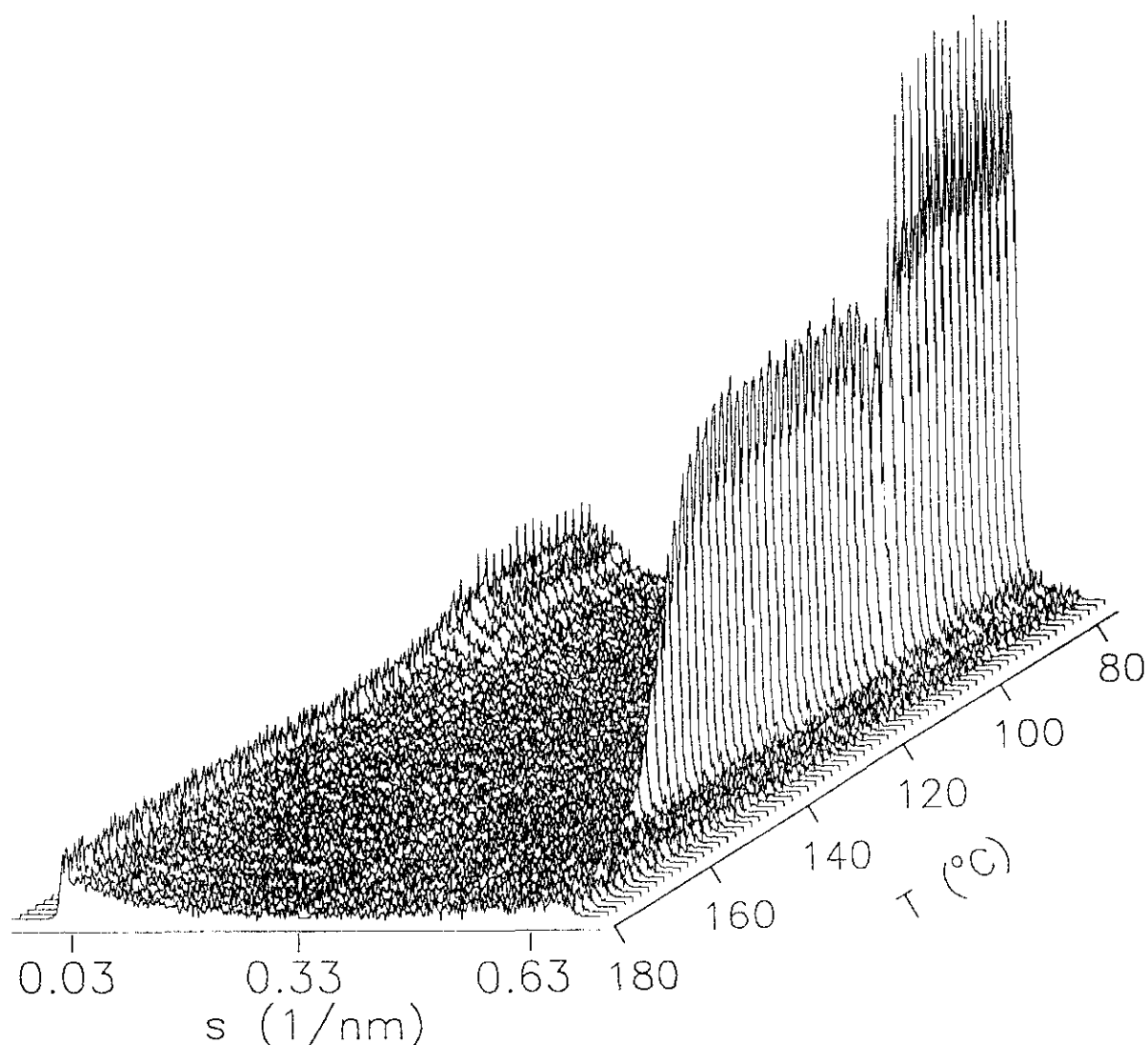


Fig.2.18. Diagramas de SAXD en tiempo real, utilizando radiación de sincrotrón, en un experimento de cristalización del P7MB a partir del fundido, enfriando a 10°C/min.

Un análisis complementario de estas transiciones de fase se llevó a cabo mediante difracción de rayos X a bajos ángulos, SAXD, utilizando radiación de sincrotrón. La considerable mayor intensidad de esta técnica en relación con los generadores convencionales de rayos X permite realizar el análisis en tiempo real. De este modo, fue posible simular experimentos análogos a los de DSC. En la Fig. 2.18 se observa en un diagrama tridimensional la cristalización desde el fundido de una muestra de P7MB enfriada a 10°C/min en función de la temperatura y del vector de "scattering" $s = 1/d =$

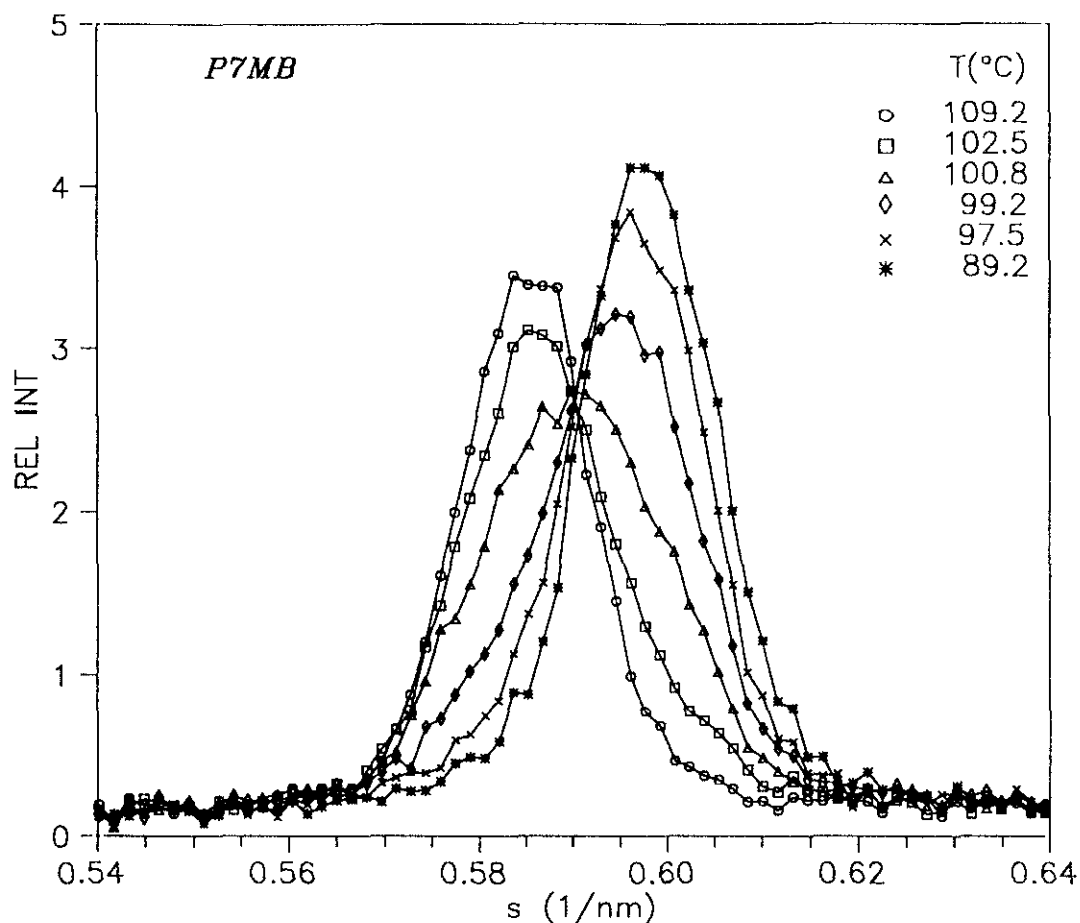


Fig.2.19. Difractogramas a ángulos intermedios de un experimento de cristalización del P7MB a partir del fundido, enfriando a 10°C/min.

$2 \sin \theta / \lambda$. La correlación entre este experimento de SAXD y el de DSC es evidente: a altas temperaturas sólo está presente el fundido isótropo, caracterizado por una ausencia total de orden. A más bajas temperaturas, la aparición del primer pico exotérmico en la curva de DSC se corresponde con la aparición de una difracción aguda a 17.1 \AA , proveniente del espaciado de la capa esméctica. Finalmente, el segundo pico exotérmico es paralelo a la aparición de un largo espaciado a aproximadamente 190 \AA , que indica la formación de un cristal tridimensional, como se refleja en el difractograma de WAXD (Fig. 2.17c). Además, el espaciado esméctico a 17.1 \AA desaparece gradualmente a medida que se forma una difracción cristalina con un espaciado muy próximo (16.7 \AA). Las pequeñas diferencias existentes entre el espaciado de la capa esméctica y el de la difracción cristalina explica que no pueda ser diferenciadas mediante rayos X convencionales. La mayor resolución de la radiación de sincrotrón permite, sin embargo, su distinción, como se observa claramente en el diagrama bidimensional ampliado de la Fig. 2.19. Esta figura

permite deducir que, mientras que a 109.2°C la muestra es enteramente cristal líquido, a medida que desciende la temperatura empieza a transformarse en cristal, de tal modo que a 89.2°C se puede considerar que la mesofase ha desaparecido completamente. Considerando, pues, este experimento y el hecho de que el diagrama de WAXD indique para esta muestra una cristalinidad del 45%, como se ha visto anteriormente, se puede concluir que las muestras cristalizadas presentan una estructura similar a la de otros polímeros semicristalinos normales, pues la cristalinidad se desarrolla a expensas de destruir la ordenación de la fase de cristal líquido.

El proceso de fusión de esta muestra cristalizada de P7MB fue también estudiado

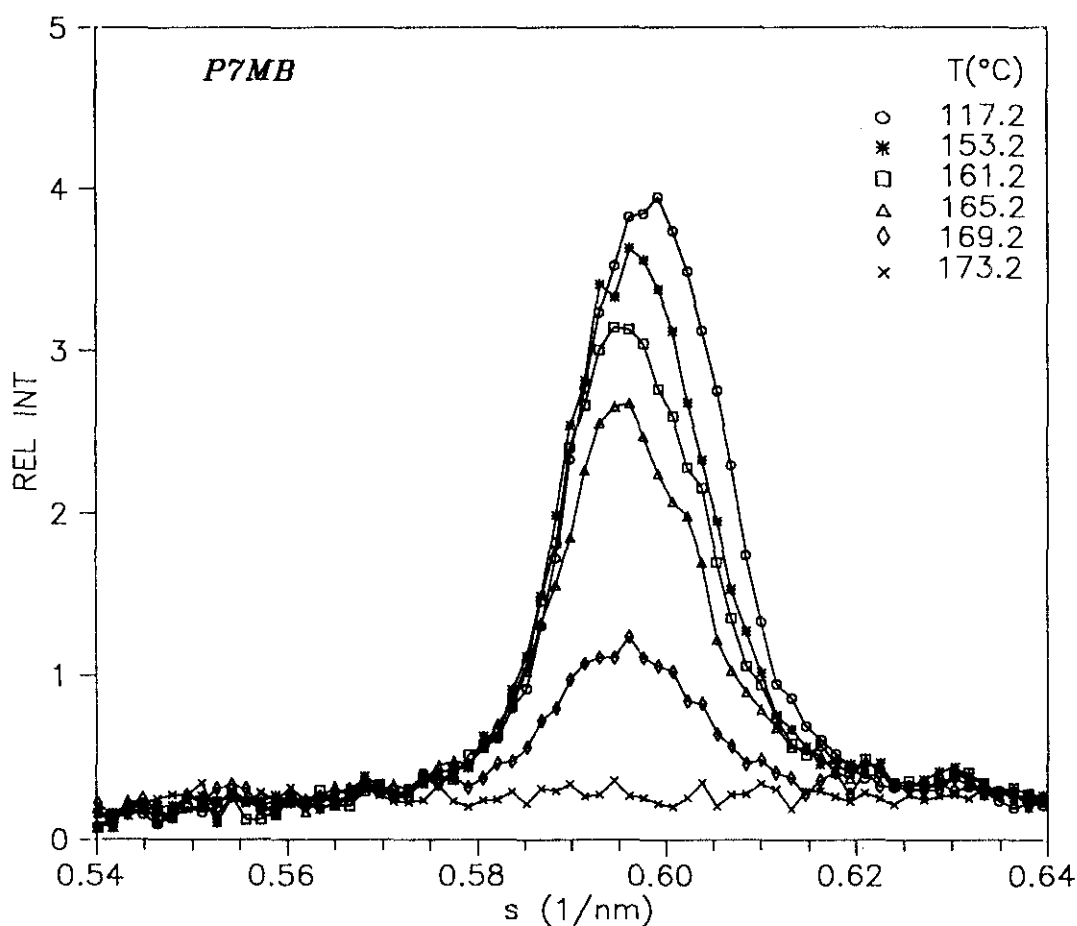
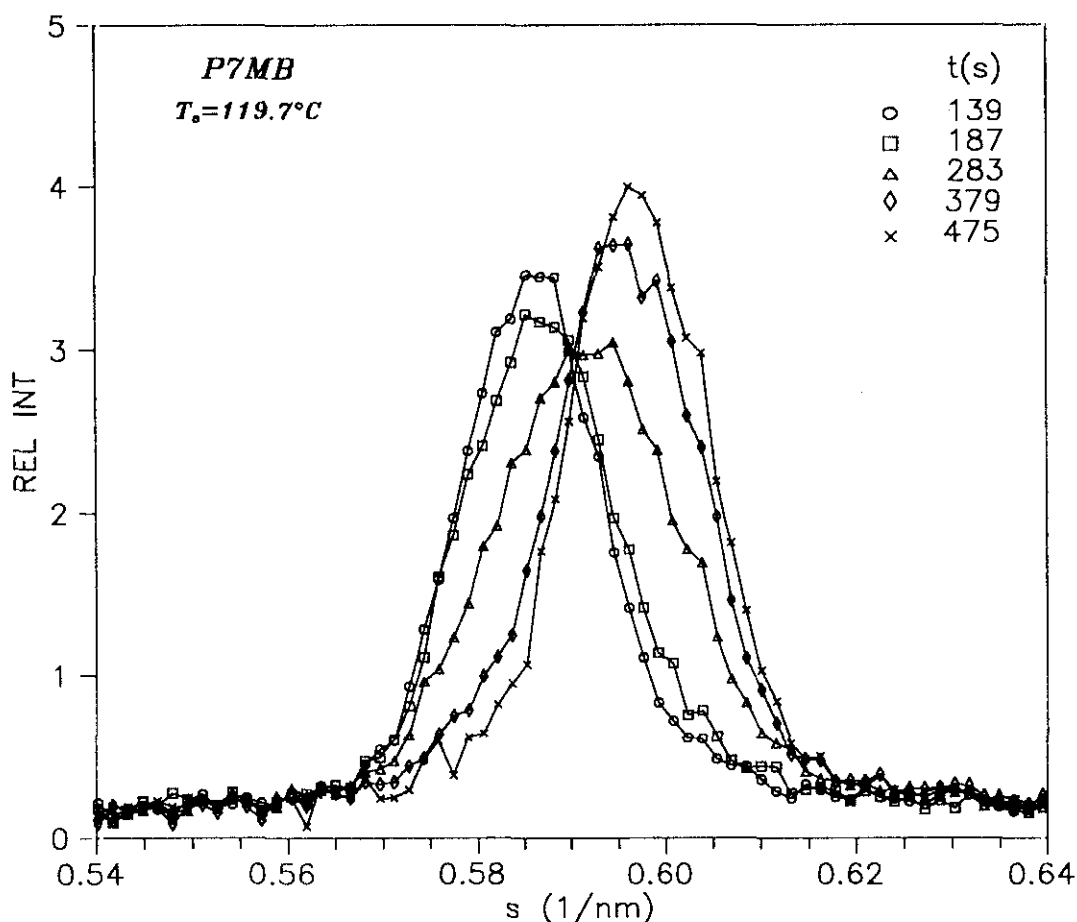


Fig.2.20. Difractogramas a ángulos intermedios de un experimento de fusión del P7MB desde temperatura ambiente, calentando a 10°C/min.

mediante radiación de sincrotrón, como puede verse en la Fig. 2.20. En ella se observar un ligero desplazamiento de la difracción, desde 16.7 a 16.8 Å, seguramente como

consecuencia del aumento de temperatura, a la vez que su intensidad disminuye hasta obtener la muestra isotrópica (el largo espaciado a aproximadamente 190 \AA desaparece paralelamente), y en ningún momento se aprecia la aparición del pico centrado en $s=0.585 \text{ nm}^{-1}$ ($d = 17.1 \text{ \AA}$), característico de la fase esméctica. Estos resultados confirman, pues, el carácter monotrópico de la fusión del P7MB, de tal forma que la mesofase sólo puede observarse al enfriar, transformándose seguidamente en el cristal tridimensional, que, como se verá más adelante, es la fase termodinámicamente más estable por debajo de la temperatura de fusión.

Sin embargo, se pueden manejar los aspectos cinéticos para evitar o retardar dicha transformación, de tal forma que la mesofase pueda "estabilizarse". Un primer método para conseguirlo consiste en, partiendo del fundido isotrópico, obtener la mesofase a una temperatura lo suficientemente alta para que su transformación en cristal sea un proceso



11ig.2.21. Difractogramas a ángulos intermedios de un experimento de cristalización isoterma a 119.7°C del P7MB a partir del fundido.

extremadamente lento. Así, por ejemplo, la Fig. 2.21 representa la evolución de una muestra de P7MB a 119.7°C, que ha sido llevada desde el estado fundido a dicha temperatura. Se observa que la mesofase, formada antes de alcanzarse el equilibrio térmico en la muestra, se transforma rápidamente en el cristal tridimensional. Sin embargo, si se eleva la temperatura la formación de ambas fases evidentemente se retarda, siendo mucho más afectada la correspondiente al cristal. Así, la Fig. 2.22 muestra la evolución a 155.5°C (partiendo del fundido). A esta temperatura, la formación de la mesofase puede observarse claramente, mientras que la transformación en cristal se "escapa" con mucho a la escala de tiempos del experimento.

Un segundo procedimiento consiste en subenfriar rápidamente la muestra desde el fundido. Teniendo en cuenta que la mesofase siempre va a formarse en condiciones regulares de subenfriado y que la T_g del P7MB es superior a temperatura ambiente (como

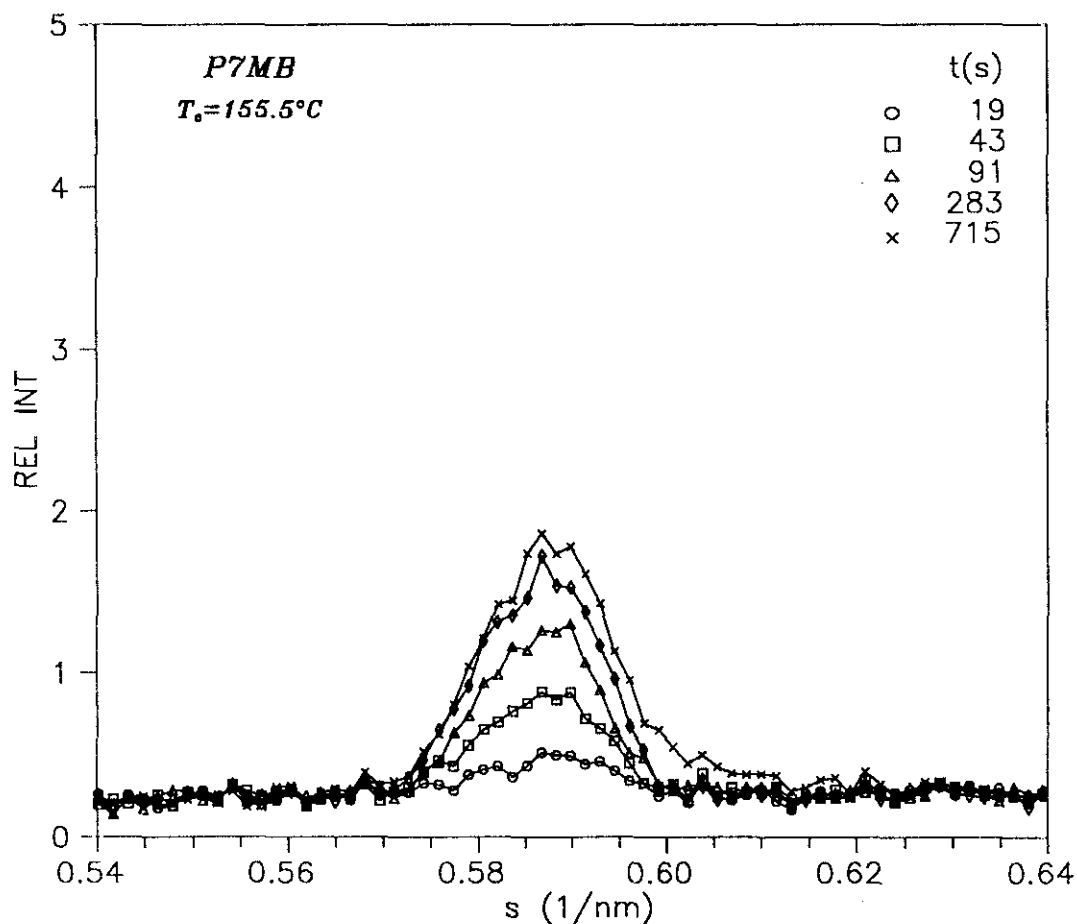


Fig.2.22. Difractogramas a ángulos intermedios de un experimento de cristalización a 155.5°C del P7MB a partir del fundido.

se verá posteriormente), se puede conseguir estabilizar la mesofase a temperatura ambiente e impedir su transformación posterior en cristal tridimensional. Así, por ejemplo, en la Fig. 2.23 se observa la difracción correspondiente a una muestra de P7MB subenfriada con agua y que permanece inalterable a temperatura ambiente (muestra P7MB-Q). Puede observarse que el procedimiento de subenfriado no ha sido lo suficientemente riguroso como para impedir una cierta transformación de la mesofase en cristal y se obtiene un pico ancho como consecuencia de la coexistencia de la mesofase y el cristal, similar al difractograma intermedio de la Fig.2.18 (la diferencia entre las relaciones señal-ruido se debe al hecho de que las muestras de la Fig. 2.23 se encuentran en forma de filmes, mientras que las demás están en el interior de capilares de vidrio de sólo 1mm de diámetro). La gran proximidad entre las difracciones correspondientes a la mesofase y al cristal impide la deconvolución del pico de la muestra P7MB-Q para conocer la proporción relativa de las diferentes fases, y sólo es posible, como se verá más

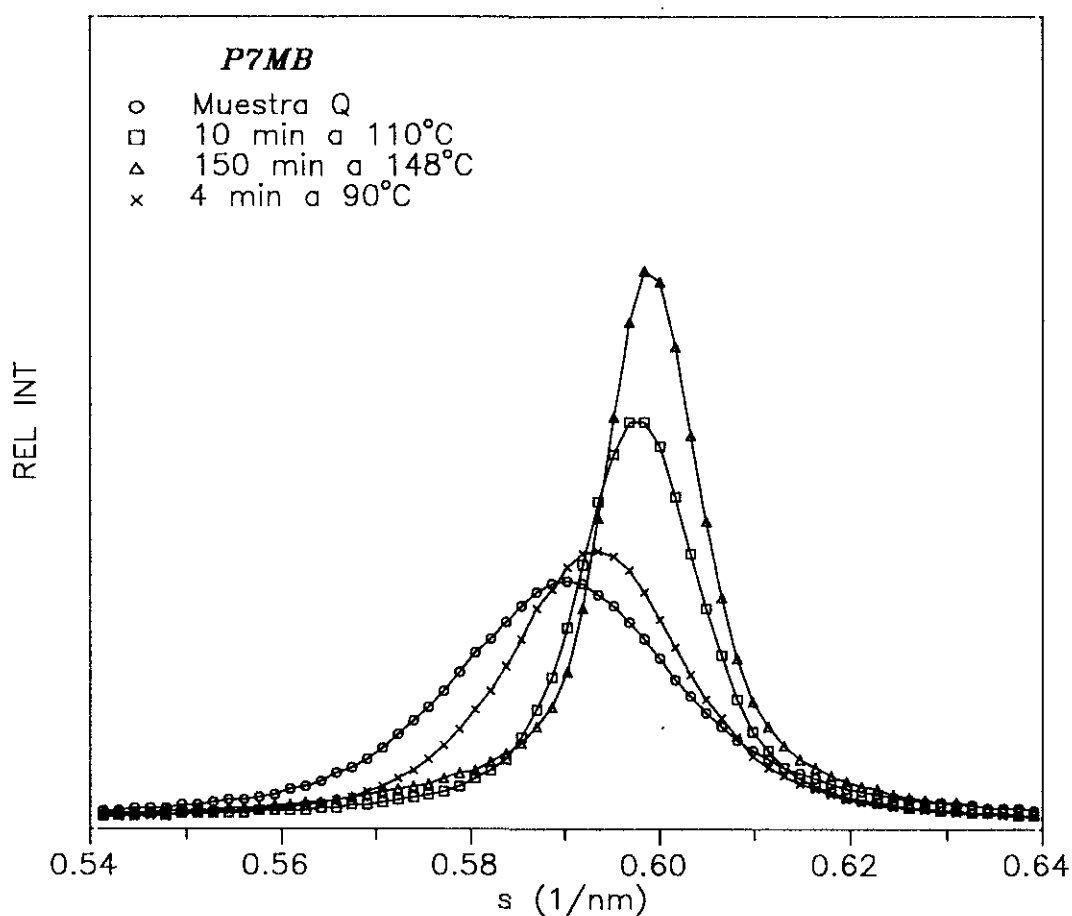


Fig.2.23. Difractogramas a ángulos intermedios de varias muestras de P7MB subenfriadas (q) y templadas a las temperaturas indicadas.

adelante, estimar la fracción cristalina a partir de los resultados de WAXD. Por otra parte, la transformación en cristal de la mesofase restante de la muestra P7MB-Q puede llevarse a cabo mediante templado de la muestra, como se observa en los demás difractogramas de la Fig. 2.23.

Los resultados obtenidos por difracción de rayos X, junto con el análisis calorimétrico, permiten deducir que se forma una fase de cristal líquido al enfriar desde el fundido (exoterma de alta temperatura, a 135°C), la cual cristaliza posteriormente formando una estructura más ordenada (exoterma de baja temperatura, a 95°C). Sin embargo, sólo se detecta una endoterma (168°C) al calentar, ya que el P7MB exhibe un

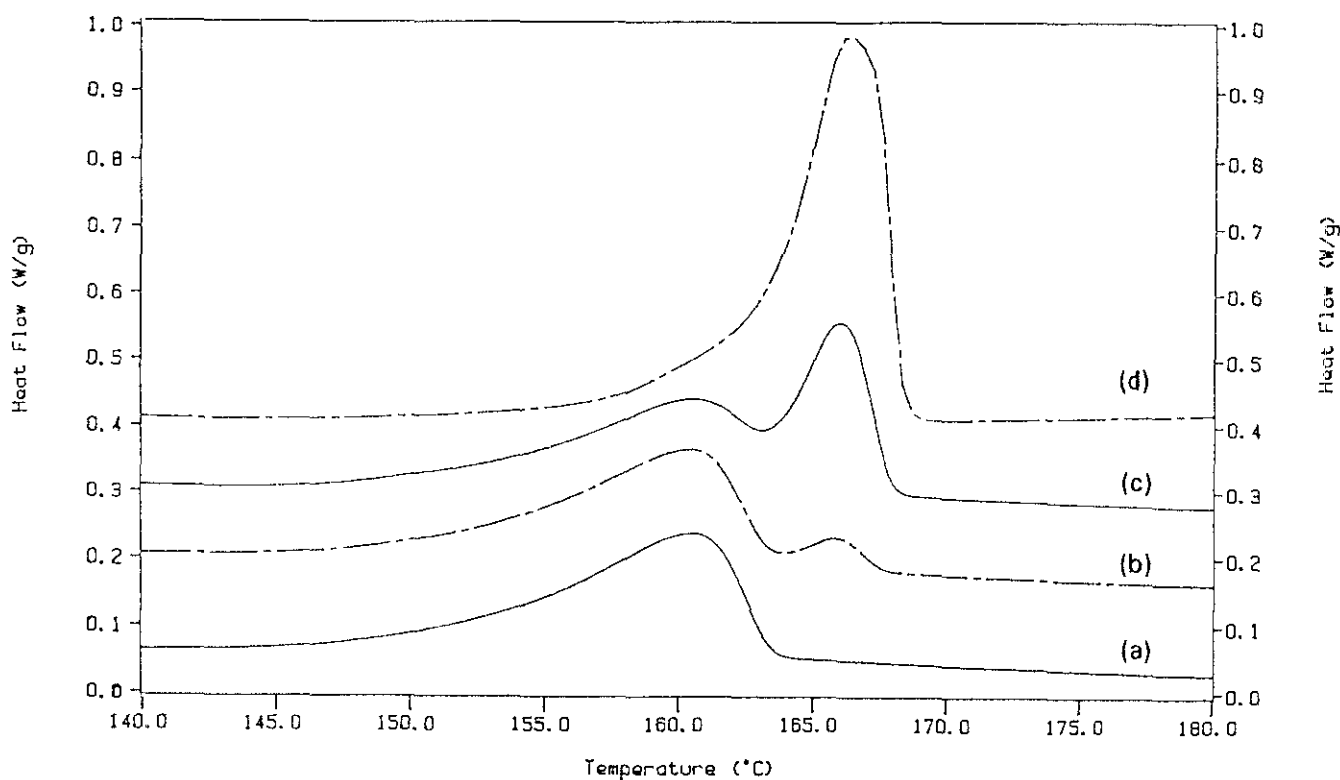


Fig.2.24. Curvas DSC del P7MB después de cristalización isoterma a 135°C a partir del fundido isotrópico. Tiempos de cristalización: a) 0 min, b) 3 min, c) 6 min, d) 35 min. Velocidad de barrido: 5°C/min.

comportamiento monotrópico en el que el cristal se transforma directamente en el fundido isótropo. Este comportamiento se había observado ya en el estudio de polibibenzoatos³⁵, de modo que, al calentar, a medida que aumenta la longitud del espaciador metilénico se estrecha el intervalo de temperatura de existencia de la mesofase, hasta que se observa una transición monotrópica del cristal al estado isótropo, y por ello la mesofase sólo se detecta al enfriar desde el fundido. La posibilidad de obtener la mesofase antes de su transformación en el cristal se ha investigado también por DSC, llevando a cabo varios experimentos isoterms a una temperatura a la cual la velocidad de cristalización resultó apropiada para este estudio. Así, en la Fig.2.24 se observan las curvas de calentamiento correspondientes a una muestra de P7MB cristalizada isotérmicamente a 135°C durante cuatro tiempos diferentes (0, 3, 6 y 35 min), a partir del fundido isótropo (200°C). La curva endoterma de la Fig. 2.24a, con un máximo a 160°C, corresponde a la isotropización de la mesofase, la cual se forma antes de que el calorímetro alcance la temperatura de cristalización isoterma. Las otras curvas muestran la aparición de una segunda endoterma de fusión a una temperatura, aproximadamente, siete grados más alta que la de la mesofase, cuya intensidad aumenta con el tiempo de cristalización (Figs.2.24b, c, d). Simultáneamente, la intensidad del primer pico va disminuyendo hasta desaparecer casi por completo después de 35 minutos de cristalización, ya que en este tiempo la mesofase se ha transformado en el cristal (ver capítulo 3) y el segundo pico, a temperatura más alta, representa la fusión directa de esta estructura tridimensional a la fase isótropa (Fig.2.24d). Por consiguiente, la fase cristal líquido puede aislarse si su formación se realiza a temperaturas a las que la velocidad de transformación en cristal 3D sea suficientemente lenta, como se ha indicado anteriormente, de modo que registrando posteriormente el termograma DSC se puede observar claramente la endoterma de isotropización de la mesofase. La velocidad de transformación del cristal líquido al cristal aumenta a medida que se reduce la temperatura de cristalización (capítulo 3) y, por tanto, la única endoterma de la Fig. 2.16 representa la transición monotrópica del cristal al fundido isótropo. Por otro lado, las transiciones del cristal y del cristal líquido al estado isótropo se encuentran comprendidas en un intervalo estrecho de temperaturas, siendo la temperatura de isotropización de la mesofase inferior a la temperatura de fusión del cristal ($T_i < T_m$), lo cual origina el comportamiento monotrópico observado en el P7MB durante el barrido DSC de temperatura creciente.

Tabla 2.4

Parámetros termodinámicos de las transiciones entre las fases cristalina (c), esméctica (s) e isotrópa (i) del P7MB.

Transición	c → i	s → i	i → s	s → c
T (°C)	168	160	135	95
ΔH (J/g)	32.1	18.5	-	13.6
ΔS (J/gK)	0.073	0.043	-	0.037

Los parámetros termodinámicos asociados con las transiciones de fase descritas en el P7MB se muestran en la Tabla 2.4. Los valores de la entalpía de "fusión" de las fases cristalina y esméctica, obtenidos a partir de las curvas superior e inferior de la Fig. 2.24, son 32.1 y 18.5 Jg⁻¹, respectivamente. Por tanto, las entropías de isotropización de estas dos fases son 0.073 y 0.043 J/gK, respectivamente. El valor más alto de estos parámetros en el cristal está de acuerdo con el hecho de que la mesofase debe tener un menor grado de orden (sin tener en cuenta posibles diferencias en la cantidad de material que constituye cada fase) y que este orden es intermedio entre la fase cristalina y la fase isotrópa, como se pone de manifiesto al observar los valores de entalpía de las transiciones: s → i: 18.5 J/g y c → i: 32.1 J/g (Tabla 2.4). Además, el pequeño cambio entálpico de la transición mesofase esméctica-líquido isotrópo, análogo al de otros miembros de la serie de polibibenzoatos³⁴, refleja que la fase esméctica formada por este tipo de poliésteres es de bajo orden. El valor encontrado para la entalpía de isotropización de la mesofase es algo más alto que el publicado previamente³⁵ ($\Delta H_{i \rightarrow s} = 13.73$ J/g).

En conclusión, la utilización de diferentes tratamientos térmicos en el P7MB ha permitido obtener tres fases: el fundido isotrópico, una fase cristal líquido y una estructura cristalina ordenada. Sin embargo, no fue posible detectar estados vítreos (ni un vidrio cristal líquido, ni un vidrio isotrópico), incluso a la máxima velocidad de enfriamiento del calorímetro, debido probablemente a una alta fracción de orden. Con el fin de detectar la posible formación de estados vítreos se utilizaron subenfriamientos rápidos fuera del calorímetro. Así, una muestra de P7MB se enfrió desde el fundido isotrópico con agua y subsiguientemente se registró su curva de calentamiento, observándose la transición vítrea ($T_g = 41^\circ\text{C}$) como un "salto" típico en la curva DSC. Esta transición vítrea debe estar asociada con la movilidad de la fase cristal líquido, ya que, como se ha indicado con anterioridad, es muy difícil enfriar el fundido isotrópico para dar un vidrio amorfo cuando es posible la formación del cristal líquido. En la transición vítrea tiene lugar una congelación simultánea de la movilidad a gran escala del espaciador y del mesógeno. Por otra parte, la fase cristal líquido sólo se observa al enfriar desde el fundido, porque el cristal del P7MB exhibe una transición monotrópica al fundido isotrópico; de modo que las entalpía, entropía y temperatura de isotropización de la mesofase se han podido determinar aprovechando la posibilidad de aislar la fase cristal líquido a temperaturas donde el cristal se desarrolla muy lentamente.

El comportamiento de fase descrito en el P7MB se puede analizar construyendo el correspondiente diagrama de fases a partir de la estimación de las energías libres de las diversas fases y considerando los valores de los parámetros termodinámicos de las diferentes transformaciones recogidos en la Tabla 2.4. La energía libre del fundido se puede calcular a partir de los datos de calores específicos a temperaturas suficientemente altas para impedir toda transformación, y extrapolando a temperaturas bajas. Sin embargo, en ausencia de estos valores, los diagramas de fase se pueden construir en relación con ese estado (fundido isotrópico), determinando las correspondientes diferencias de energía libre ($\Delta F - \Delta F_f$). La aproximación usual^{37,38} para la energía libre de fusión, ΔF_u , de un polímero que funde a T_m con una entalpía de fusión ΔH_u viene dada por la siguiente expresión:

$$\Delta F_u = \Delta H_u (T_m - T) T / T_m^2 \quad [2.7]$$

La ecuación [2.7] se puede aplicar en este caso para las diferentes transformaciones del P7MB, teniendo en cuenta que los valores de la Tabla 2.4 son experimentales y no valores de equilibrio. Esta distinción es especialmente importante para el cristal, ya que son de esperar diferencias muy pequeñas, si acaso existe alguna, para los parámetros de isotropización de la mesofase. El diagrama de fases del P7MB, determinado con estas aproximaciones, se muestra en la Fig. 2.25. En esta figura, la transición monotrópica del cristal se caracteriza por la intersección de las curvas correspondientes al cristal (CR) y al cristal líquido (CL) a una temperatura ($T_{c \rightarrow s}$) más alta que la de isotropización ($T_{c \rightarrow i}$), con lo cual no puede darse la transformación del cristal al cristal líquido, ya que previamente el primero se ha transformado en el fundido isótropo (I). Por otro lado, aunque el sistema evoluciona hacia la formación de la fase más estable, es decir con menor energía libre, resulta obvio que los factores cinéticos afectarán también a la formación de una cierta fase. Así, en el caso del P7MB si se aplican condiciones drásticas de enfriamiento al polímero fundido, la formación del cristal se puede evitar casi completamente, y las muestras obtenidas, con muy pequeña cristalinidad (del orden 10%), no evolucionarán a temperatura ambiente, debido a que su T_g es superior (41°C). Estas consideraciones son muy importantes para la interpretación de las propiedades mecánicas de la muestra, las cuales dependen marcadamente del contenido cristalino (como se verá en el capítulo 4).

Un parámetro termodinámico de gran importancia en el estudio de la fusión de sustancias polímeras es la temperatura de fusión en equilibrio, T_m° , ya que refleja las características moleculares y conformacionales de una cadena polímera, además de ser imprescindible en el análisis de la cinética de cristalización³⁹. Por su propia definición, esta magnitud no puede ser determinada experimentalmente de forma directa, recurriéndose a procedimientos de extrapolación que requieren el análisis de la cristalización y fusión de polímeros de peso molecular finito, siendo uno de los más utilizados el que consiste en extrapolar la representación de la temperatura de fusión en función de la de cristalización hasta que corte a la recta $T_m = T_c$, tal y como se indicó anteriormente en la introducción de este capítulo (ecuación [2.3]). Con esta finalidad, el P7MB fue cristalizado isotérmicamente desde el estado fundido en el intervalo de temperaturas comprendido entre 130 y 154°C para la formación del cristal líquido, y entre 100 y 144°C para la del cristal, registrándose posteriormente sus correspondientes curvas de calentamiento en

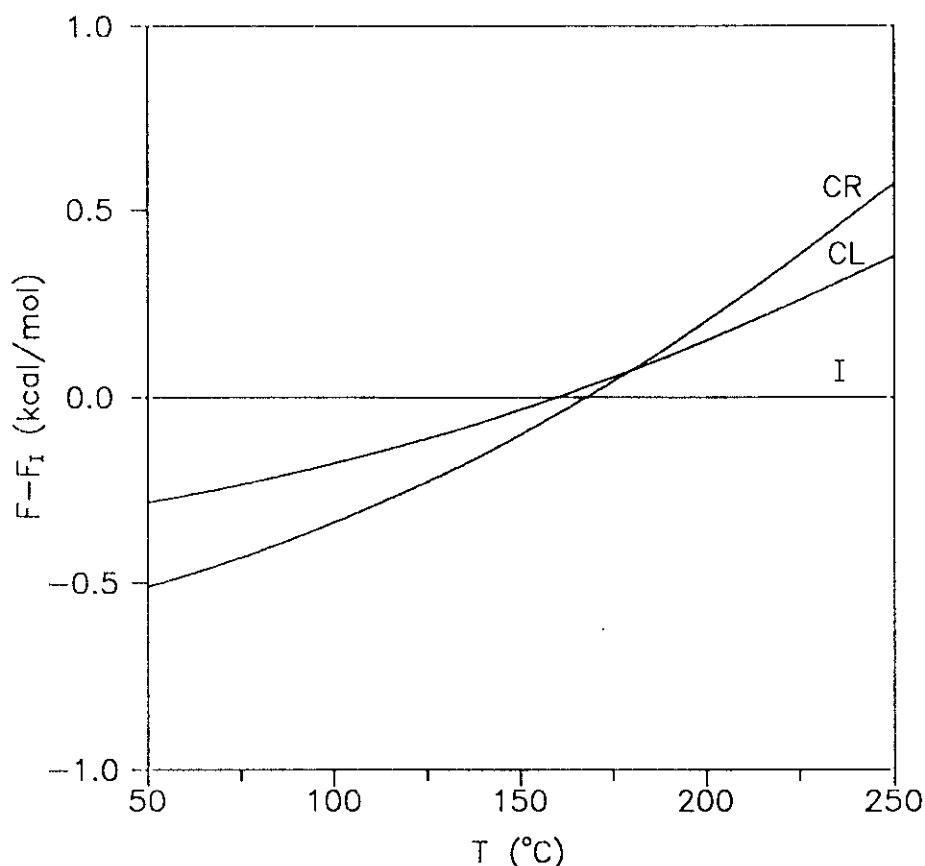


Fig. 2.25. Diagrama de fases del P7MB.

DSC a una velocidad de $5^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$. En las Tablas 2.5 y 2.6 se recogen los valores de las temperaturas de isotropización (T_i) del cristal líquido y de fusión (T_m) del cristal, respectivamente, en función de la temperatura de cristalización (T_c). Según se puede observar en la Tabla 2.5, la variación de la temperatura de isotropización de la mesofase, tomada en el máximo del pico $T_i^{(a)}$, aumenta ligeramente con la temperatura de cristalización. Sin embargo, y debido a los pequeños subenfriamientos involucrados, este aumento se debe realmente a que al aumentar T_c parte del material no llega a transformarse, ya que se encuentra fundido o muy próximo a su fusión a esa temperatura. De este modo, la entalpía de isotropización disminuye al aumentar T_c . Sin embargo, la temperatura de desaparición de la última traza de cristal líquido ($T_i^{(b)}$ en la Tabla 2.5) permanece constante con T_c , tomando un valor aproximado de 165°C . La conclusión es, por tanto, que no existe variación de T_i con T_c . Asimismo, la temperatura de fusión del cristal (Tabla 2.6) no experimenta ninguna variación con la temperatura de cristalización en la zona de grandes subenfriamientos, en donde es de suponer que el tamaño de los cristalitos formados sea muy pequeño, no existiendo diferencias en su perfección y

siendo, entonces, prácticamente independiente su T_m de la T_c . En la zona de bajos subenfriamientos (a partir de 150°C) parece observarse un aumento de T_m , aunque las variaciones con la temperatura de cristalización son escasas.

Otro método de determinación de la temperatura de fusión en equilibrio termodinámico, T_m° , se basa en la dependencia observada de la temperatura de fusión con el tamaño de las entidades cristalinas. Para esta determinación se estudiaron por difracción de rayos X a bajos ángulos, utilizando radiación sincrotrón, varias muestras del P7MB. Estas muestras se prepararon a partir de un filme subenfriado en agua y templado posteriormente a diversas temperaturas. La cristalización a partir de este estado subenfriado presenta la ventaja de ser mucho más rápida, debido a que el número de núcleos es muy superior. Los resultados indican que la muestra original subenfriada, que presenta prácticamente sólo una fase cristal líquido, no exhibe ningún largo espaciado

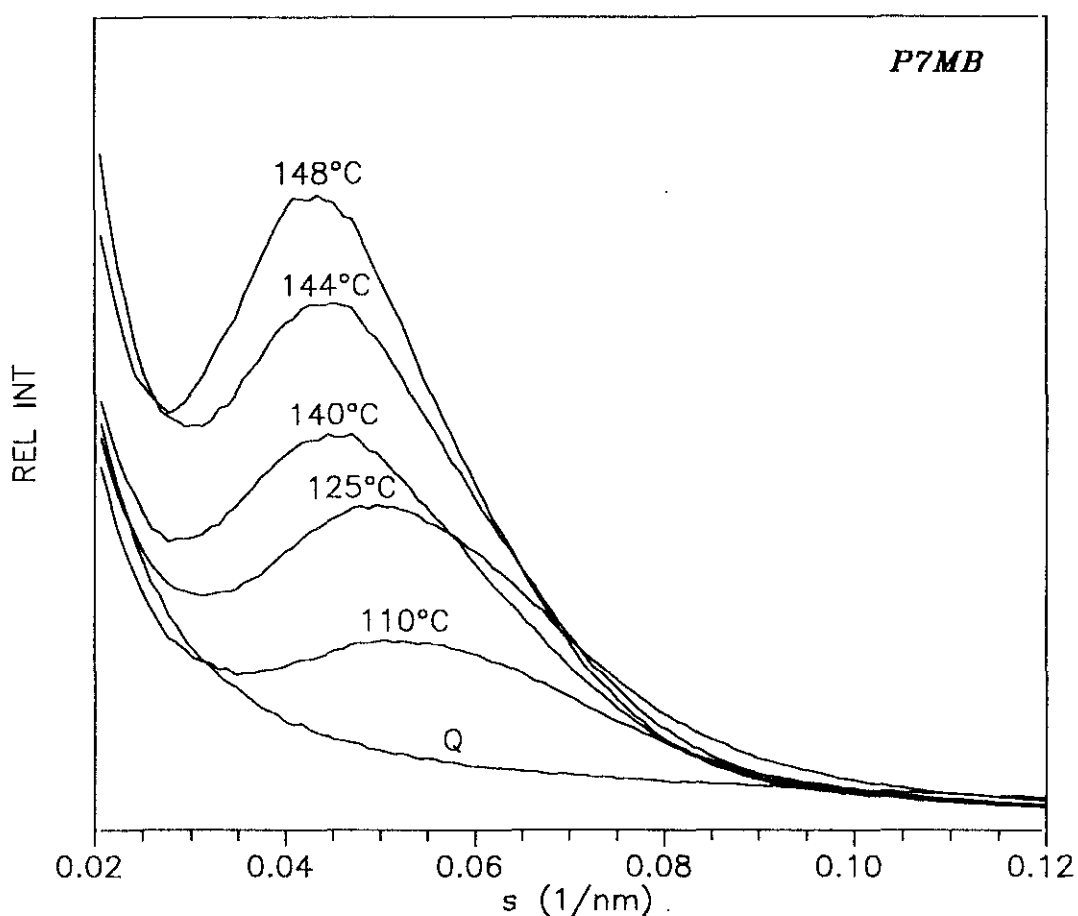


Fig.2.26. Distribución de largos espaciados para el P7MB a distintas temperaturas de templado, obtenida por radiación sincrotrón a bajos ángulos.

Tabla 2.5

Temperaturas y entalpías de isotropización del P7MB "cristalizado" isotérmicamente.

T_c (°C)	t_c (min)	$T_i^{(a)}$ (°C)	$T_i^{(b)}$ (°C)	ΔH_i (J/g)
130	≈ 0	160.1	165.2	15.6
135	≈ 0	160.5	165.0	18.2
142	3	160.8	165.0	16.4
144	4	161.1	165.2	15.8
145	10	161.2	164.8	15.7
147	15	161.5	165.0	16.0
148	10	161.6	165.2	14.2
149	10	162.0	164.8	14.2
150	15	161.9	165.2	12.8
151	17	162.3	165.0	13.3
152	20	162.4	165.0	12.2
154	30	163.4	165.2	-

^(a) Calculado en el máximo del pico.

^(b) Calculado de la pendiente final de la endoterma.

Tabla 2.6

Temperaturas y entalpías de fusión del P7MB cristalizado isotérmicamente.

T_c (°C)	t_c (min)	T_m^* (°C)	ΔH_m (J/g)
100	4	166.3	33.2
105	4	166.2	33.0
110	10	166.2	32.9
115	10	166.2	32.5
120	15	166.2	32.2
125	15	166.3	32.0
130	25	166.3	31.9
135	35	166.4	32.0
140	40	166.2	31.9
144	80	166.2	31.4
146	120	166.2	30.1
148	155	166.2	32.5
150	180	166.4	32.2
152	245	166.9	31.9
154	300	167.8	31.3

(*) Calculado en el máximo del pico.

definido; por el contrario, las muestras templadas exhiben distribuciones típicas de largos espaciados (Fig. 2.26), característicos de una estructura cristalina y similares a los encontrados en polímeros semicristalinos. El largo espaciado más probable (L), deducido de los diagramas de la Fig. 2.26, depende claramente de las condiciones de templado (Tabla 2.7). Así, cuanto mayor es la temperatura de templado, mayor es la perfección cristalina desarrollada en el polímero y, por tanto, mayor es el espaciado obtenido. A partir de estos valores se puede determinar el tamaño de los cristales (l_c), una vez conocida la cristalinidad (α), mediante la expresión:

$$l_c = \alpha L \quad [2.8]$$

Tabla 2.7

Largos espaciados (L), cristalinidades (α), tamaños cristalinos (l_c) y temperaturas de fusión (T_m) en función de la temperaturas de templado (T_t) para el P7MB.

T_t (°C)	t (min)	L (Å)	α	l_c (Å)	T_m^* (°C)
110	10	182	0.39	71.0	169.0
115	11	185	0.47	87.0	169.5
120	12	188	0.49	92.1	169.5
125	15	195	0.49	95.5	169.4
130	28	201	0.49	98.5	169.2
135	36	209	0.50	104.5	169.3
140	52	217	0.51	110.7	170.0
144	85	221	0.51	112.7	170.2
148	150	228	0.52	118.6	170.6

* Calculada en el máximo del pico endotérmico.

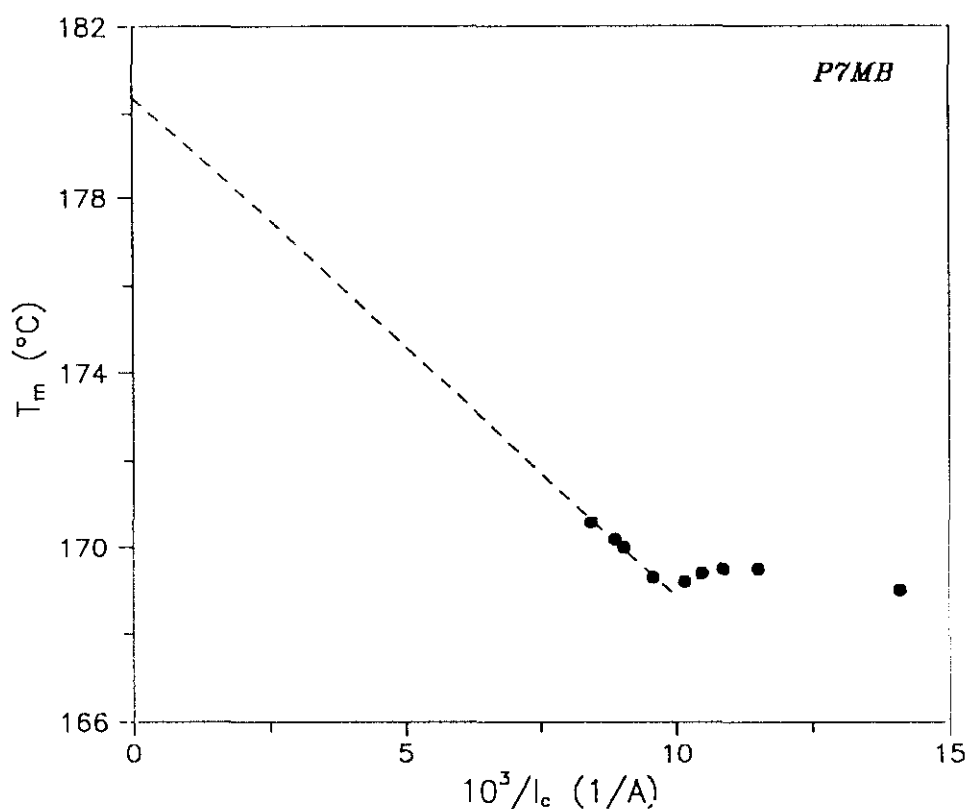


Fig.2.27. Relación entre las temperaturas de fusión, T_m , y los tamaños cristalinicos, l_c , para el P7MB templado a diferentes temperaturas.

La cristalinidad de las distintas muestras templadas se estimó a partir de sus correspondientes difractogramas de rayos X a altos ángulos. Los valores obtenidos muestran una variación notable con la temperatura de templado, de modo que la cristalinidad aumenta al hacerlo la temperatura de templado (Tabla 2.7). Combinando estos resultados con los de radiación sincrotrón se puede concluir que la temperatura de templado tiene una influencia directa sobre la perfección cristalina, reflejada en los valores de cristalinidad y en los largos espaciados. Paralelamente a estas determinaciones, se registraron las curvas de calentamiento (DSC) de cada muestra a una velocidad de 20°C/min, obteniéndose las temperaturas de fusión indicadas en la Tabla 2.7. En esta tabla se puede observar que hasta temperaturas de templado de 135°C la temperatura de fusión permanece prácticamente constante, a pesar del aumento claro en los largos espaciados, y es sólo a partir de 140°C cuando se observa variación de la temperatura de fusión. La correspondiente representación de T_m frente a $1/l_c$, de acuerdo con la ecuación [2.4], se muestra en la Fig. 2.27. El hecho de que los datos no se ajusten a una línea recta puede deberse a varias causas. En primer lugar, el modelo de sólo dos fases implicado en

la ecuación [2.8] puede no ser el adecuado, al no tener en cuenta la existencia de una zona interfacial, con importancia relativa dependiente de la temperatura de templado. Del mismo modo, no es posible saber qué cantidad de fase de cristal líquido, además de la zona típicamente amorfa, forma parte del material no incluido en el grado de cristalinidad α . Finalmente, las temperaturas de fusión obtenidas en el calorímetro pueden no ser representativas de la muestra inicial analizada por rayos X, ya que en el mismo proceso de fusión puede haber fenómenos de templado, tanto más importantes cuanto inferior fuera la temperatura original de templado. Estos fenómenos se observaron muy claramente al fundir una muestra subenfriada originalmente en nitrógeno líquido, cuya cristalinidad es muy pequeña (del orden del 10%). Esta muestra presenta una curva de fusión en la que la cristalización fría (o templado) no se manifiesta en un pico exotérmico claro, como ocurre en otros polímeros subenfriados, y sin embargo la endoterma de fusión presenta una entalpía semejante a la de las muestras cristalizadas por completo en condiciones isotermas desde el fundido.

En cualquier caso, una estimación aproximada de la T_m^0 del P7MB es la realizada en la Fig. 2.27 mediante extrapolación de los datos de las cuatro temperaturas de templado más altas, en donde es de esperar que los problemas comentados anteriormente tengan una incidencia muy inferior. El valor así obtenido es de $T_m^0 = 181^\circ\text{C}$.

2.3.2. COMPORTAMIENTO DE FASE DEL POLI[*p,p'*-BIBENZOATO DE OXIBIS(TRIMETILENO)]

La introducción de unidades alifáticas flexibles como espaciadores en la cadena principal es un método ampliamente utilizado para reducir los altos puntos de fusión de poliésteres aromáticos. No obstante, la magnitud de esta reducción no sólo depende de la longitud del espaciador, sino también de la presencia de enlaces éter que generalmente provienen del uso de oligómeros del óxido de etileno, OE. Así, se han preparado²⁹ polímeros de este tipo con diversas unidades mesógenas conectadas por espaciadores derivados del óxido de etileno. Por ejemplo, Meurisse y col.³³ han estudiado una serie de poliésteres basados en la unidad mesógena terfenilo, con espaciadores compuestos del monómero, dímero, trímero, tetrámero y decámero del OE. En este estudio encontraron temperaturas de transición similares a las de los poliésteres con espaciadores metilénicos de longitud comparable, así que los autores concluyen que el oxígeno en los segmentos $-(CH_2-CH_2-O)-_n$ parece ser estructuralmente equivalente a un grupo metileno.

Con respecto a poliésteres derivados del ácido bibenzoico, hemos estudiado específicamente el efecto de la presencia de átomos de oxígeno en el espaciador sobre las propiedades termotrópicas del poli(*p,p'*-bibenzoato de trietilenglicol), PTEB⁴⁰, comparando las propiedades de este polímero con las del poliéster análogo con un espaciador totalmente metilénico, el poli(*p,p'*-bibenzoato de octametileno), P8MB. El efecto de los grupos éter en el espaciador del PTEB se refleja en una disminución de las temperaturas de transición y de la capacidad para desarrollar estructuras tridimensionales, así como en el cambio del tipo de mesofase formada. Además, diversos parámetros conformacionales son también sensibles a la presencia de átomos de oxígeno⁴⁰.

En resumen, los poli(éter glicoles) con un número par de átomos de carbono, derivados del óxido de etileno (o de tetrametileno), se han empleado extensamente en la síntesis de poliésteres. Sin embargo, los espaciadores derivados de oligómeros oxialquílicos con un número impar de carbonos han sido mucho menos utilizados. Entre éstos, en este trabajo, se ha elegido el dímero del óxido de trimetileno. De este modo, el estudio de las propiedades del poli[*p,p'*-bibenzoato de oxibis(trimetileno)], PDTMB, comparadas con las del poliéster análogo con espaciador metilénico, P7MB, nos permitirá

analizar el efecto de un grupo éter en el espaciador sobre el comportamiento termotrópico.

En el análisis calorimétrico del PDTMB se observan dos transiciones térmicas, como

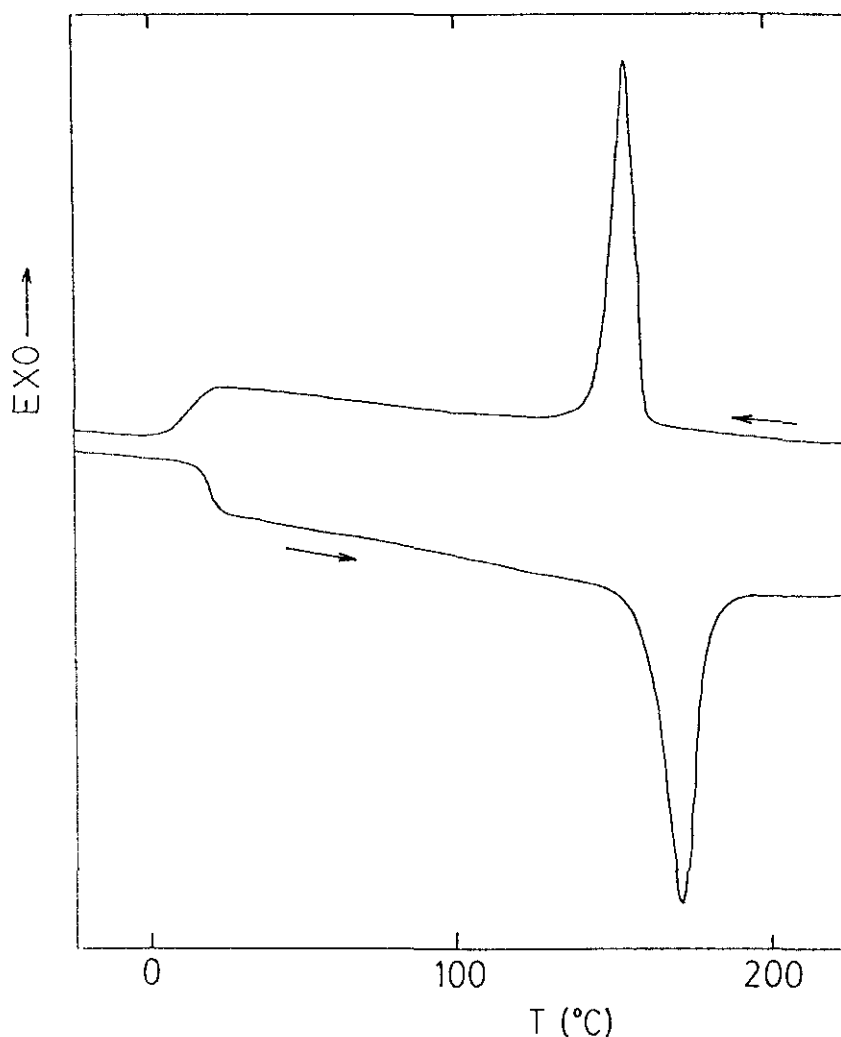


Fig. 2.28. Curvas DSC del PDTMB representando un ciclo de enfriamiento (arriba) desde el fundido isotrópico, y el posterior ciclo de calentamiento (abajo). Velocidad de barrido: 20 °C/min.

se muestra en la Fig. 2.28. Así, después de un primer ciclo de calentamiento desde temperatura ambiente hasta 300°C (no mostrado), el subsiguiente enfriamiento condujo a un pico exotérmico a 154°C, seguido por una transición vítrea de segundo orden a 11°C. Un segundo ciclo de calentamiento (curva inferior en la Fig. 2.28) muestra de nuevo la transición vítrea, ahora a 17°C, además de una endoterma a 172°C. Estas curvas de DSC

indican que por efecto de la temperatura sólo parece generarse una clase de estructura con un cierto grado de orden. La naturaleza de esta estructura fue investigada realizando varios experimentos de difracción de rayos X a altos ángulos (WAXD) y con temperatura variable. Los dos difractogramas representativos del comportamiento en función de la temperatura se muestran en la Fig. 2.29. El obtenido a 192°C (Fig. 2.29a) representa el

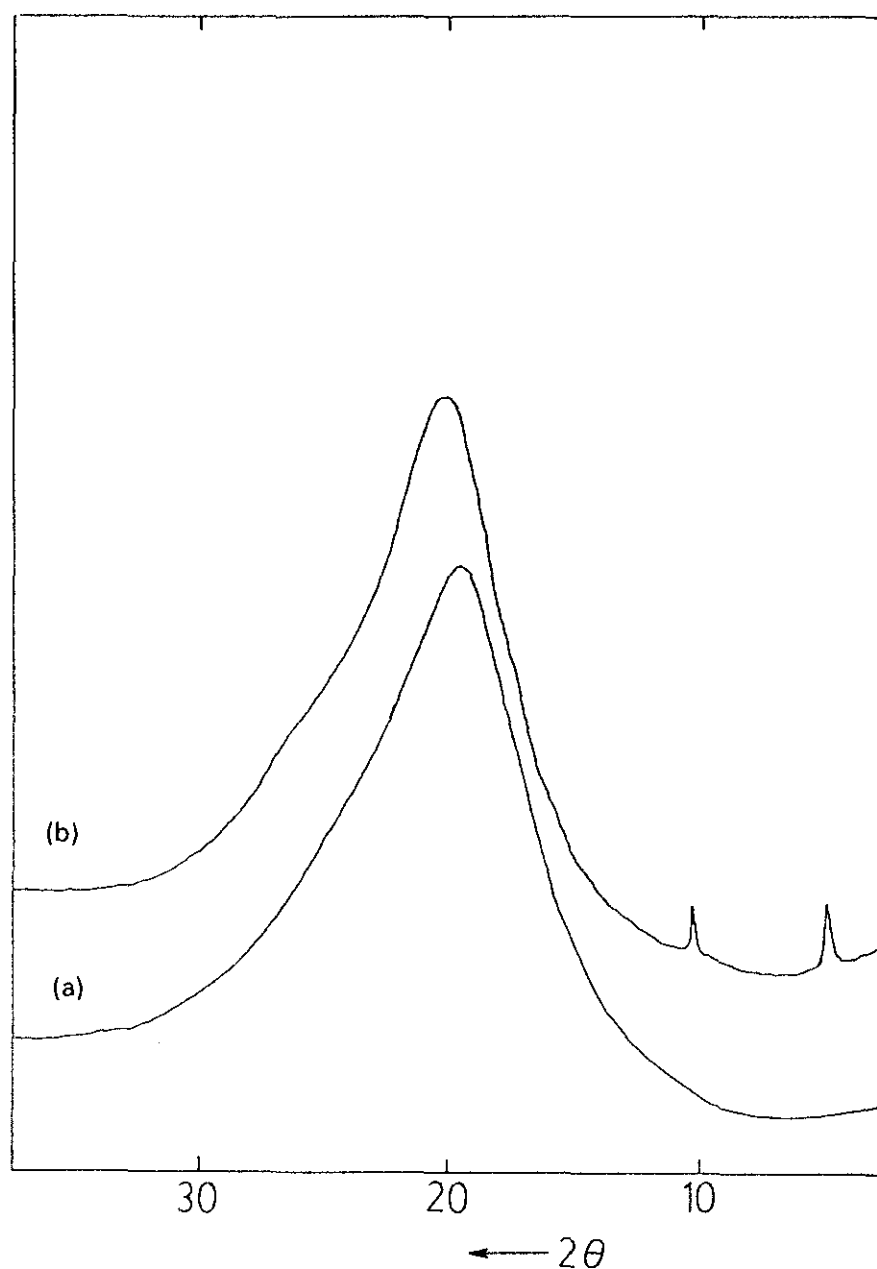


Fig. 2.29. Difractogramas de rayos X del PDTMB obtenidos a diferentes temperaturas: (a) 192°C, (b) 152°C. Se ha suprimido el ruido de fondo.

fundido isótopo, con sólo un halo ancho correspondiente a la fase amorfa. El otro diagrama fue obtenido a 152°C (Fig. 2.29b), temperatura a la cual la muestra empieza a "cristalizar" en un tiempo razonable, apreciándose dos difracciones agudas correspondientes a espaciados de 17.0 Å y 8.5 Å ($2\theta = 5.2 \pm 0.2^\circ$ y $10.4 \pm 0.2^\circ$), además de un pico ancho centrado a 4.4 Å ($2\theta = 20^\circ$). Las dos difracciones agudas se pueden asignar a la longitud característica de una fase esméctica (espaciado de las capas) y su segundo orden, respectivamente, por analogía con otros sistemas similares^{35,36}. Asimismo, la presencia de una reflexión difusa a ángulos altos indica una disposición desordenada de las cadenas dentro de las capas, lo cual se correlaciona con una mesofase esméctica tipo S_A o S_C . La elucidación estructural del tipo de mesofase esméctica formada por el PDTMB se llevará a cabo posteriormente. Por otra parte, a temperaturas inferiores a 152°C y también después de templar la muestra durante 2h a temperaturas entre 72 y 92°C se obtuvieron difractogramas similares al correspondiente a 152°C. Además, muestras sometidas a procesos isoterms en DSC (1000 min a 70°C ó 250 min a 110°C), sólo muestran el pico endotérmico a 172°C en su posterior ciclo de calentamiento.

Los resultados expuestos revelan que la mesofase del PDTMB, originada por enfriamiento del fundido isótopo y que produce una exoterma DSC a 154°C, no experimenta ninguna transformación posterior, al menos en la escala de tiempos del calorímetro, hacia una estructura más ordenada, sino que únicamente se observa la transición a un estado vítreo (T_g). Por tanto, la fase cristal líquido del PDTMB es estable a cualquier temperatura por debajo de su punto de isotropización (172°C). Por el contrario, la mesofase del P7MB se transforma rápidamente en un cristal tridimensional al enfriar, como se indicó anteriormente.

El comportamiento del PDTMB se puede explicar considerando que la cristalización desde la mesofase es un proceso muy lento, de tal forma que este polímero mantiene el estado cristal líquido en todo el intervalo de temperaturas debido a factores puramente cinéticos (no a una incapacidad estructural del sistema para cristalizar). Así, a tiempos muy largos, la mesofase del PDTMB es también capaz de experimentar la transformación a un orden tridimensional, tal y como se muestra en la curva DSC de una muestra de este poliéster templada a 70°C durante 24 días (Fig. 2.30), que presenta dos endotermas: una

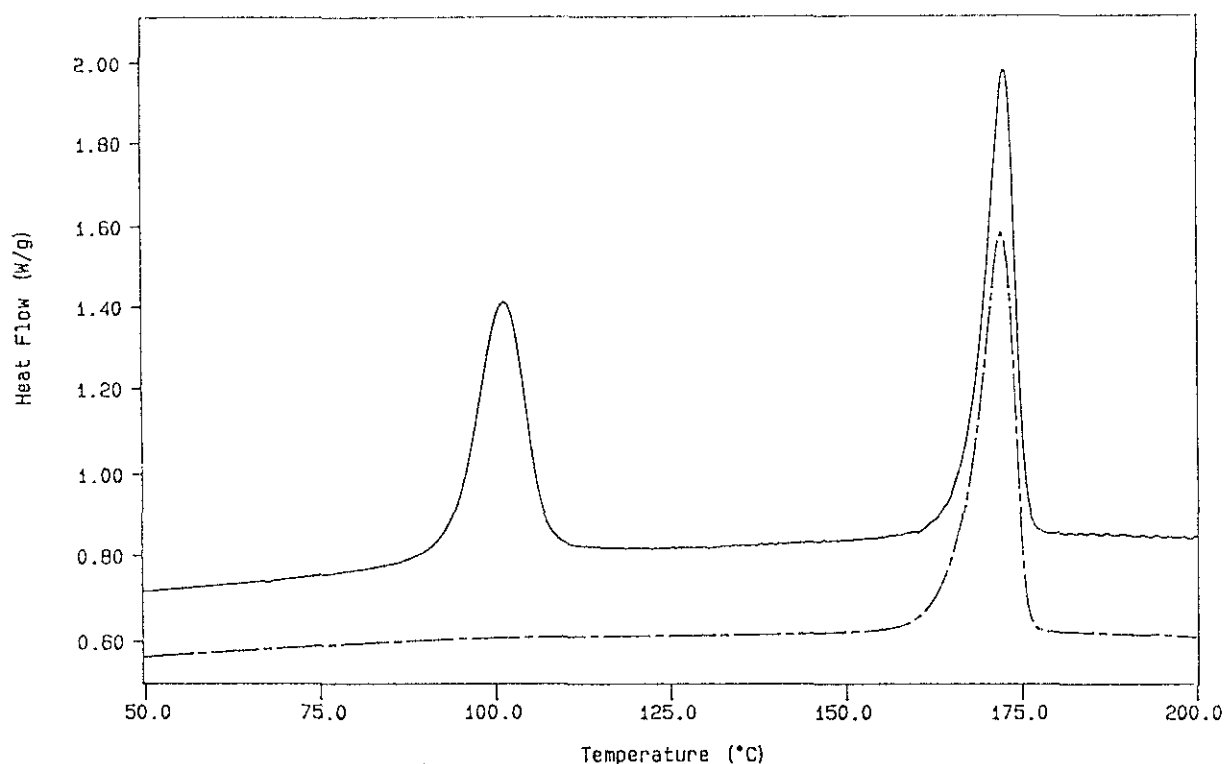


Fig. 2.30. Curvas DSC de una muestra de PDTMB templada a 70°C durante 24 días (arriba) y de su segunda fusión (abajo).

correspondiente a la transformación del cristal en la mesofase (101°C), y otra (172°C) que es precisamente la transición, ya observada, desde la mesofase al estado isotrópico (Fig. 2.30a). Un segundo ciclo de calentamiento (Fig. 2.30b) sólo muestra la endoterma correspondiente a la isotropización de la mesofase, ya que al enfriar desde el estado isotrópico únicamente se forma la mesofase, debido a los tiempos extremadamente largos requeridos para su transformación en cristal. Además, el difractograma de rayos X de la muestra templada (Fig. 2.31) indica que la primera endoterma de DSC proviene de un cristal tridimensional, cuyos ángulos de difracción y espaciados se recogen en la Tabla 2.8. Asimismo, este diagrama es muy similar al del cristal del P7MB (Fig. 2.17c), con la diferencia de la menor cristalinidad para el PDTMB ($\alpha = 31\%$), como se puede deducir de la importancia relativa del halo amorfo bajo las difracciones cristalinas. La obtención de esta estructura cristalina permite establecer otra diferencia importante entre el P7MB y el PDTMB. Como se mostró anteriormente, el cristal del P7MB exhibe una transformación monotrópica al estado isotrópico, y la mesofase no se detecta al calentar. Por el contrario, el PDTMB presenta un comportamiento enantiotrópico, ya que el cristal de este polímero, al calentar, conduce a la mesofase antes de su isotropización.

El PDTMB fue analizado también mediante SAXD, utilizando radiación de sincrotrón. Para ello se usaron sendos filmes, uno de la muestra cristalizada a 70°C y otro recién fundido. En este último no se observa largo espaciado (Fig. 2.32), como corresponde a una fase de cristal líquido, y sólo aparece el espaciado de la capa esméctica

Tabla 2.8

Angulos de difracción^a y espaciados de la estructura cristalina del PDTMB.

2θ (°)	d (Å)
5.2	17.0
10.6	8.3
17.8	5.0
19.8	4.5
22.0	4.0
23.8	3.7
27.0	3.3

^a Error estimado: $\pm 0.2^\circ$

(Fig. 2.33), centrado a 16.2 Å. Por el contrario, en la muestra cristalizada a 70°C se observa, aunque de forma muy difusa, un largo espaciado alrededor de 135 Å (Fig. 2.32) y una difracción a 16.3 Å (Fig. 2.33), sensiblemente más ancha que la correspondiente a la mesofase. Esta mayor anchura es seguramente debida a que la transformación en cristal no se ha completado (la cristalinidad es sólo del 31%).

Centrando la atención en la difracción alrededor de 16 Å, se observaron en ella diferencias significativas en relación con el P7MB. En primer lugar, el espaciado de la mesofase es ligeramente inferior en el caso del PDTMB, es decir la sustitución del metileno central del espaciador por un átomo de oxígeno reduce la distancia entre capas esmécticas del orden de 0.9 Å. En segundo lugar, la cristalización conduce, en el caso del PDTMB,

a una difracción con un espaciado más grande, contrariamente al caso del P7MB. Finalmente, la diferencia entre los espaciados de ambas fases parece ser muy inferior en el caso del PDTMB; si bien en ambos casos es bastante pequeña, siendo fácilmente observable con el uso de radiación de sincrotrón para poder resolverla. Estas pequeñas diferencias indican que en la transformación mesofase-cristal se preserva bastante el preorden existente en la fase de cristal líquido en aquellas zonas en donde se formaron los cristalitos, si bien en las zonas adyacentes ocurre lo contrario, pues, como se ha comentado anteriormente, en estas se destruye el orden de la mesofase. Sin embargo, las grandes dificultades de cristalización del PDTMB, junto con las mínimas diferencias

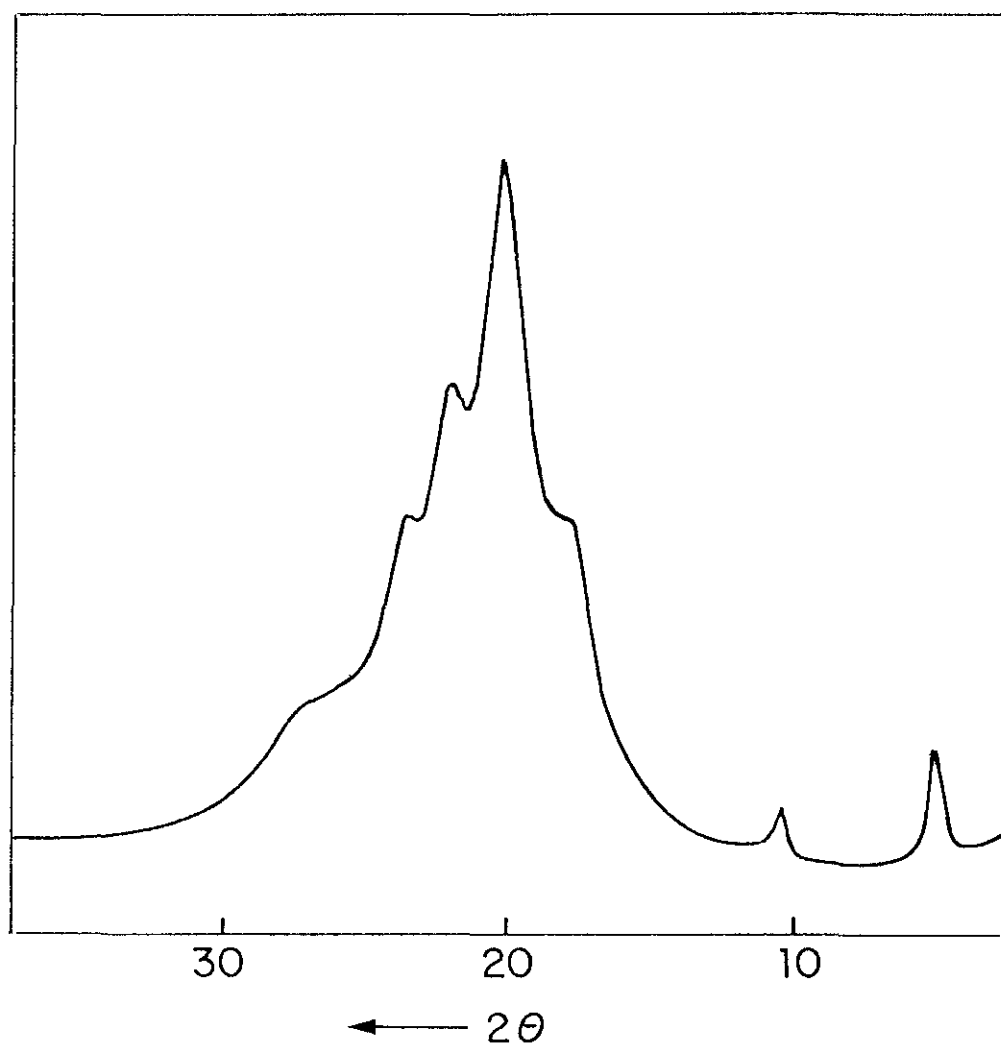


Fig. 2.31. Difractograma de rayos X de una muestra del PDTMB templada a 70°C durante 24 días. Diagrama obtenido a temperatura ambiente con ruido de fondo suprimido.

existentes entre los difractogramas de las muestras recientemente fundidas y de las templadas durante largo tiempo, imposibilitan un estudio de las transiciones de fase en el

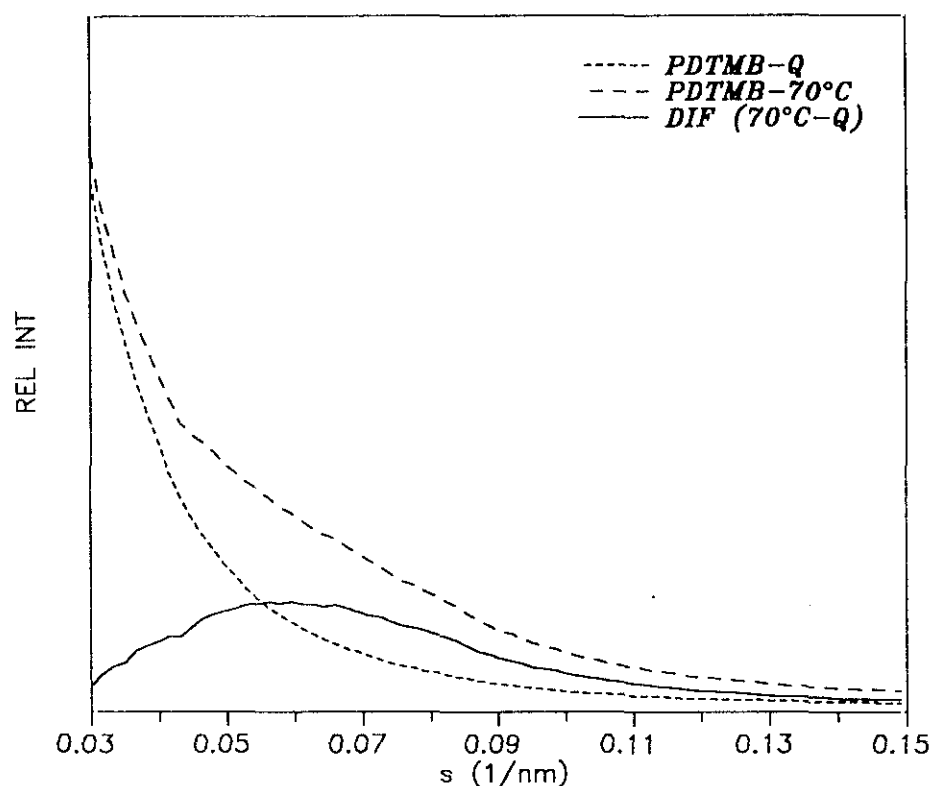


Fig. 2.32. Diagramas de SAXD correspondientes a las muestras de PDTMB subenfriada.

PDTMB tan detallado como el expuesto anteriormente para el P7MB.

Por consiguiente, los polibenzoatos estudiados muestran capacidad no sólo para formar mesofases, sino también estructuras con orden tridimensional. Así, ambos poliésteres tienen en común que son estructuralmente simétricos y semiflexibles, no presentando, consecuentemente, restricciones geométricas que impidan la formación de estructuras cristalinas cuando se enfrían desde el fundido. Sin embargo, la diferencia estructural introducida por el grupo éter en el PDTMB es suficiente para disminuir la velocidad de formación de la fase cristalina, de tal modo que sólo se detecta la mesofase en la escala de tiempos del calorímetro. Este hecho es, probablemente, una consecuencia del incremento de la flexibilidad de la cadena polímera relacionado con la mayor probabilidad de conformaciones gauche en los dos enlaces vecinos al oxígeno⁴¹. Este efecto está bien caracterizado en las estructuras del poli(óxido de trimetileno)⁴². Además,

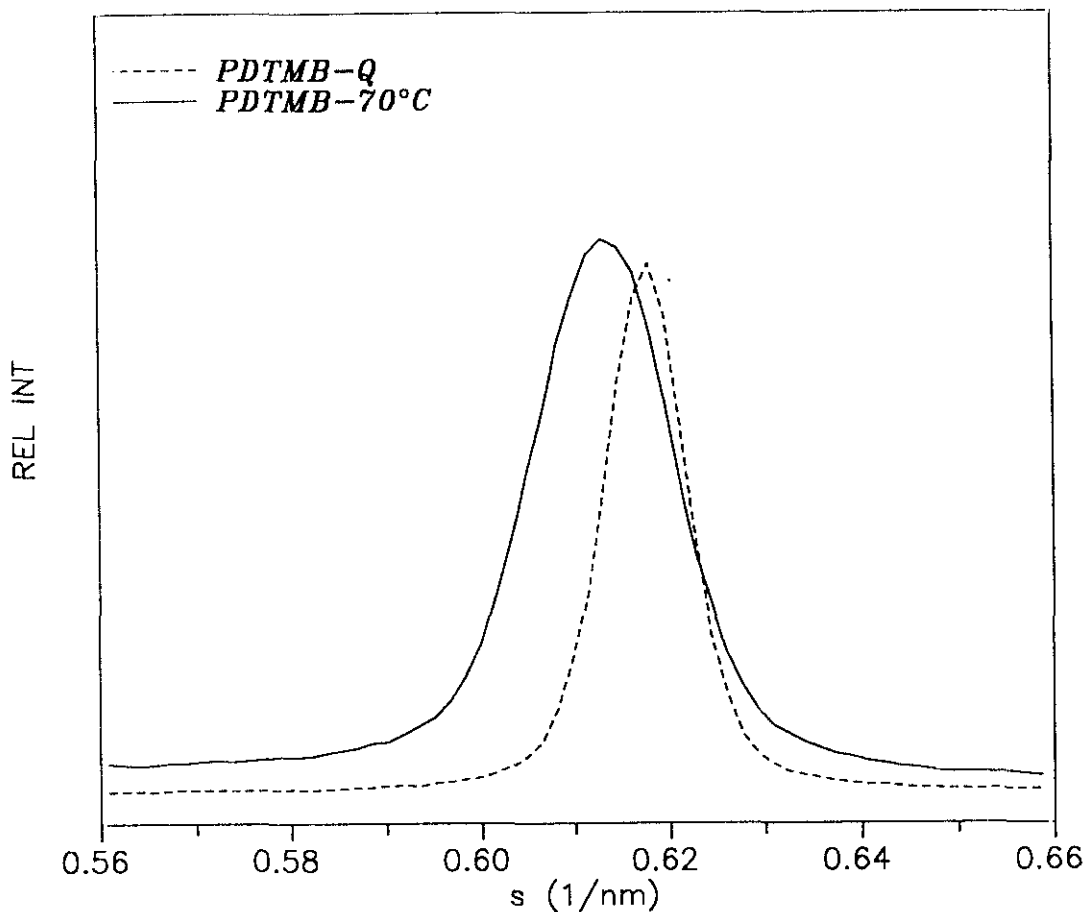


Fig. 2.33. Difractogramas a ángulos intermedios de las muestras de PDTMB subenfriada y templada a 70°C.

la formación de estas estructuras cristalinas determina el intervalo de estabilidad de las mesofases; de modo que el PDTMB presenta un intervalo mesofásico más amplio que el P7MB, ya que en el primero el proceso de cristalización desde la mesofase es muy lento. Por ello, las propiedades de la fase cristal líquido del PDTMB se pueden estudiar a temperatura ambiente.

Tabla 2.9

Parámetros termodinámicos de las transiciones entre las fases cristalina (c), esméctica (s) e isotrópica (i) del PDTMB.

Transición	c → s	s → i	i → s
T (°C)	101	172	154
ΔH (J/g)	17.1	19.0	-
ΔS (J/gK)	0.045	0.043	-

Por otra parte, el átomo de oxígeno parece no tener casi influencia sobre la formación y características de la mesofase. Así, los difractogramas de rayos X de la mesofase esméctica de ambos poliésteres son casi idénticos, presentando una longitud característica muy similar (Figs 2.17b y 2.29b). De hecho, el cambio de un metileno por un oxígeno es de esperar que sólo produzca diferencias muy pequeñas en la longitud de la unidad repetitiva del polímero y por tanto, en el espaciado de la capa esméctica. Asimismo, los parámetros termodinámicos de la fase cristal líquido del PDTMB (Tabla 2.9) son semejantes a los del P7MB (Tabla 2.4), confirmando la similitud de las respectivas mesofases. Así, los valores de la entalpía de isotropización (19.0 J/g para el primero y 18.5 J/g para el segundo) son similares, e iguales las entropías correspondientes (0.043 J/gK) para ambos polímeros.

Merece destacarse que la temperatura de isotropización de la mesofase del PDTMB es, aproximadamente, 10°C más alta que la del P7MB, a pesar de que era de esperar una disminución de esta temperatura por la presencia del átomo de oxígeno en el espaciador. Sin embargo, pueden existir diferencias en el peso molecular o en la distribución de pesos moleculares que tengan una influencia opuesta, aunque la viscosidad intrínseca del PDTMB (1.05 dl/g) es muy similar al valor encontrado para el P7MB (1.03 dl/g). En conclusión, la sustitución del metileno central del poli(*p,p'*-bibenzoato de heptametileno) (P7MB) por un grupo éter conduce a un polímero, PDTMB, con características similares respecto al estado cristal líquido de ambos polímeros. Sin embargo, la presencia del átomo de oxígeno inhibe la formación de una estructura cristalina 3D en el PDTMB, presumiblemente como una consecuencia del incremento en la flexibilidad introducido por el grupo éter. Este efecto del grupo éter en el espaciador del PDTMB es paralelo al publicado⁴⁰ para el PTEB. Si proseguimos la comparación entre estas dos series análogas, el PDTMB presenta parámetros de isotropización muy similares a los de su análogo, P7MB; mientras que para el PTEB (comparado con el P8MB) se encuentra una gran disminución en la entalpía y temperatura de isotropización, además de una clase diferente de fase esméctica. No obstante, es preciso considerar que el espaciador del PTEB contiene dos átomos de oxígeno, mientras que en el PDTMB sólo hay uno.

Al igual que en el caso del P7MB, se ha representado el diagrama de fases correspondiente al PDTMB (Fig. 2.34) a partir de los valores de los parámetros

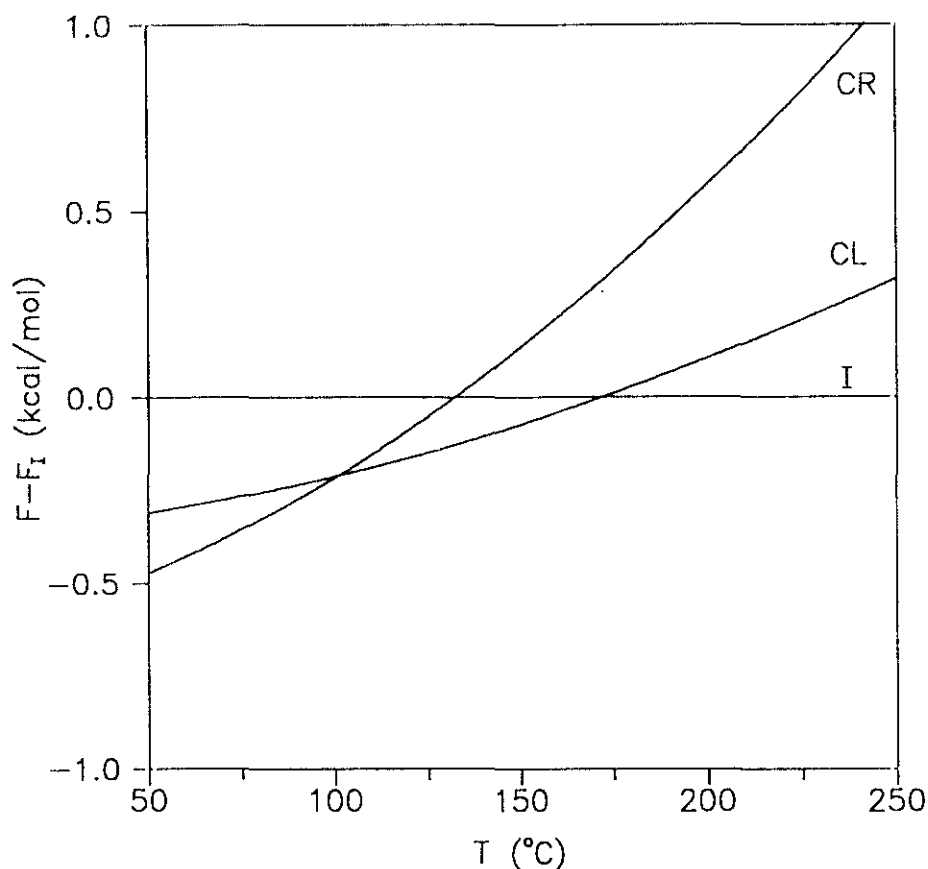


Fig. 2.34. Diagrama de fase del PDTMB.

termodinámicos de las diferentes transformaciones (Tabla 2.9), estimando las energías libres de las diversas fases. Así, en este diagrama de energía libre se observa claramente el comportamiento termotrópico enantiotrópico exhibido por el PDTMB, de forma que las curvas correspondientes al cristal (CR) y al cristal líquido (CL) se cruzan a una temperatura ($T_{c \rightarrow s}$) inferior al punto de isotropización ($T_{c \rightarrow i}$); por lo cual el cristal se transforma primeramente en el cristal líquido y éste posteriormente en el fundido isótropo (I) a la temperatura $T_{s \rightarrow i}$. Por el contrario, en el P7MB este cruce se produce a una temperatura superior al punto de isotropización (Fig. 2.25), originando la transformación directa del cristal al líquido isótropo.

Aunque resulta obvio que la fase más estable será aquella con menor energía libre, las consideraciones cinéticas también afectarán a la formación de una determinada fase. Así, la mesofase del PDTMB se puede mantener a temperaturas donde el cristal es más estable, sin detectar ninguna transformación en varios días. Además, una fase dada se

puede "congelar" por debajo de la temperatura de transición vítrea. De este modo, el PDTMB se puede mantener indefinidamente como cristal líquido a temperaturas por debajo de su T_g (17°C), obtenida en un calorímetro Mettler. Ello nos corrobora que la temperatura de transición vítrea es un parámetro termodinámico de importancia relevante en los polímeros, puesto que determina muchas de sus propiedades. La diferencia encontrada en las temperaturas de transición vítrea de estos poliésteres, más alta para el P7MB ($T_g = 41^\circ\text{C}$), es una consecuencia directa de la mayor flexibilidad del PDTMB por efecto del átomo de oxígeno en el espaciador, y conduce a un comportamiento diferente entre ambos. Así pues, a temperatura ambiente, la mesofase del PDTMB evoluciona con el tiempo ya que el polímero se encuentra por encima su T_g y las cadenas tienen movilidad. Sin embargo, el P7MB está en un estado vítreo a temperatura ambiente, temperatura por debajo de su T_g , y por ello la mesofase no experimenta ninguna evolución posterior.

La posible variación de la temperatura de isotropización de la mesofase del PDTMB en función de la temperatura de "cristalización", fue analizada llevando a cabo diversos experimentos isotermos desde el estado fundido isótropo en el intervalo de temperaturas comprendido entre 150 y 168°C, y registrando posteriormente sus correspondientes ciclos de calentamiento DSC a una velocidad de 5°C/min. Los valores obtenidos para las temperaturas (T_i) y entalpías (ΔH_i) de isotropización del cristal líquido, en función de la temperatura de cristalización, se recogen en la Tabla 2.10. De forma análoga al P7MB (Tabla 2.5), la temperatura de isotropización de la mesofase del PDTMB no experimenta una variación significativa con la temperatura de cristalización, obteniéndose en este caso un valor de T_i de 173°C a partir de los valores de desaparición de la última traza de orden. Sin embargo, y de forma análoga al P7MB, las temperaturas del máximo del pico, $T_i^{(a)}$, parecen aumentar con T_c , si bien esto es debido a que la muestra está parcialmente fundida a las T_c más altas, como se observa en los valores de ΔH_i .

La identificación de la mesofase del PDTMB se realizó mediante el análisis de los diagramas de difracción de rayos X en película. La Fig. 2.35a muestra el difractograma correspondiente a una muestra no orientada de este polímero, después de fundido a 200°C y enfriado hasta temperatura ambiente. Se observan tres anillos de difracción: una reflexión interior aguda, su segundo orden apenas visible y un halo exterior difuso, que se corresponden con el difractograma obtenido a 152°C (Fig. 2.29b) en los experimentos a

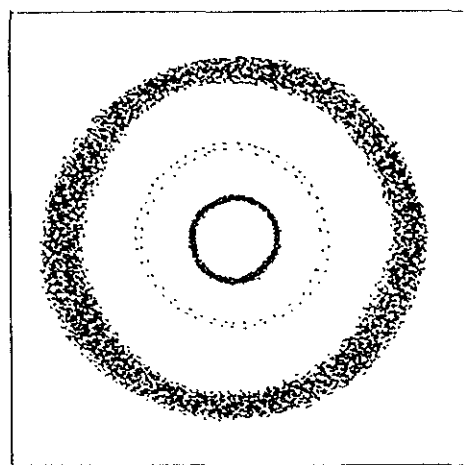
Tabla 2.10

Temperaturas y entalpías de isotropización del PDTMB "cristalizado" isotérmicamente.

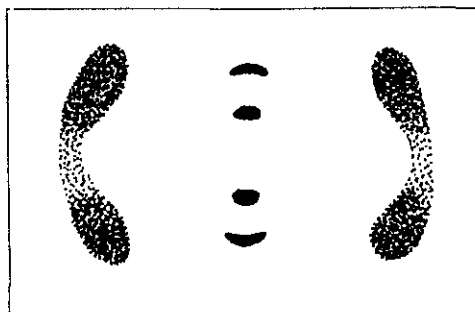
T_c (°C)	t_c (min)	$T_i^{(a)}$ (°C)	$T_i^{(b)}$ (°C)	ΔH_i (Jg)
150	3	169.8	172.1	16.9
153	3	170.2	172.3	16.8
155	4	170.3	172.3	16.9
156	4	170.4	172.5	17.0
158	5	170.5	172.6	16.5
159	5	170.8	172.9	17.0
160	10	171.0	173.3	15.6
161	10	170.9	172.9	15.5
162	10	171.0	173.1	15.1
163	15	171.1	172.9	14.2
164	30	171.4	172.9	13.2
165	50	171.8	173.4	12.2
166	80	172.3	173.8	9.7*

^(a) Calculado en el máximo del pico.

^(b) Calculado de la pendiente final de la endoterma.



(a)



(b)

Fig. 2.35. Diagramas fotográficos de difracción de rayos X a altos ángulos del PDTMB: (a) muestra no orientada; (b) muestra orientada por estirado uniaxial.

temperatura variable. El anillo interior agudo ($d = 16.8 \pm 0.6 \text{ \AA}$), junto con su segundo orden a $8.4 \pm 0.3 \text{ \AA}$, se puede atribuir al espaciado de las capas en una fase esméctica; mientras que el anillo exterior ancho ($d = 4.4 \text{ \AA}$) indica que la disposición lateral de las cadenas dentro de las capas es desordenada. Estas características son típicas de una fase esméctica "desordenada", bien ortogonal (S_A) o inclinada (S_C). En el primer caso, el espaciado de la capa esméctica (d) es próximo a la longitud (l) de la unidad esmectogénica repetitiva y en el segundo, d y l están relacionados por el coseno del ángulo de inclinación. Por ello, la distinción entre ambas fases se podría establecer comparando el espaciado de las capas esmécticas, deducido de la reflexión a ángulos bajos, y la longitud de la unidad repetitiva del polímero. Se ha de tener en cuenta que cada capa consta de una unidad

repetitiva (o grupo mesógeno) y que una cadena polímera pasa a través de muchas capas, dependiendo del grado de polimerización. La longitud de la unidad repetitiva, calculada a partir de distancias y ángulos de enlace conocidos, tiene un valor de 21.2 Å para el PDTMB en una conformación "todo-trans" (totalmente extendida). Sin embargo, el espaciado de Bragg correspondiente a la reflexión a bajos ángulos tiene un valor de 16.2 Å (en las medidas de sincrotrón), considerablemente menor que la longitud calculada (21.2 Å). Este hecho puede ser compatible con una mesofase esméctica tipo S_A , en la que la existencia de posibles conformaciones "gauche" en algunos enlaces originaría la disminución observada en el espaciado de la capa esméctica con respecto al calculado asumiendo una conformación "todo-trans". Pero también existe la posibilidad de que esta disminución provenga de una inclinación de las cadenas polímeras respecto a la normal del plano esméctico (mesofase tipo S_C), manteniendo una conformación "trans" en todos los enlaces. Por consiguiente, estos datos no nos permiten discernir el tipo de mesofase esméctica, para lo cual resulta necesario analizar el diagrama de difracción de rayos X de una muestra orientada (Fig. 2.35b). En este diagrama, el anillo interior se transforma en dos "spots" agudos muy fuertes (observándose, al menos, dos órdenes) con el mismo espaciado que en la muestra no estirada. La característica más importante de estas reflexiones es que ambas están localizadas exactamente en la línea meridional, lo cual se interpreta como que los planos de las capas esmécticas son perpendiculares al eje molecular de la cadena polimérica (eje de la fibra), como corresponde a una mesofase esméctica tipo S_A . De forma análoga, la mesofase del P7MB muestra las mismas difracciones características de una fase esméctica S_A con un espaciado de capa $d = 17.6 \pm 0.6$ Å, indicando que la sustitución del átomo de oxígeno central en el espaciador por un grupo metileno alarga la distancia de las capas, como se ha comentado anteriormente.

Además, el diagrama de difracción del PDTMB orientado presenta un halo exterior ancho con una característica muy interesante: muestra un mínimo de intensidad en la línea ecuatorial, es decir está dividido en dos máximos de intensidad por arriba y por debajo del ecuador (Fig. 2.35b). El máximo de intensidad está situado a un ángulo de, aproximadamente, 27-30° respecto del ecuador y consecuentemente, ambos máximos forman un ángulo de alrededor de 60°. Puesto que la reflexión ancha se debe principalmente a los grupos mesógenos rígidos⁴³, estos resultados indican que los grupos

bibenzoato están inclinados respecto al eje de la fibra, formando un ángulo próximo a 30° (Fig. 2.36). Por consiguiente, aunque el eje de la cadena polímera es perpendicular al plano de la capa esméctica (mesofase S_A), los grupos mesógenos dentro de una capa están inclinados respecto al eje de la cadena como se muestra en la Fig. 2.37.

Este peculiar comportamiento ha sido encontrado para el poli(p,p' -bibenzoato de pentametileno)⁴³ y también para el poli(p,p' -bibenzoato de heptametileno) en este trabajo, lo que parece indicar que se trata de un comportamiento general para la serie de polibibenzoatos con un número impar de grupos metileno en el espaciador. Además, los resultados obtenidos para el PDTMB muestran que esta característica parece ser independiente de la presencia o no de átomos de oxígeno en el espaciador flexible, dependiendo exclusivamente de la mencionada naturaleza impar del espaciador. Por el contrario, los polibibenzoatos de la serie par⁴³ muestran una reflexión externa centrada en el ecuador, indicativa de una disposición paralela de los grupos mesógenos respecto al eje de la cadena (eje de la fibra), tal y como se muestra en la Fig. 2.38. Estos hechos indican que las características de la estructura esméctica formada tienen una relación directa con la naturaleza par-impar del espaciador flexible, la cual determina, en definitiva, las conformaciones de la cadena polímera. Asimismo, resulta importante señalar que *hemos explicado la disposición de los grupos mesógenos en la mesofase esméctica del PDTMB* asumiendo una conformación "todo-trans" del espaciador flexible (Fig. 2.36). Sin embargo, en un sistema real existe una cantidad apreciable de confórmeros "gauche", como se deduce del espaciado de la capa esméctica obtenido para este polímero, y que se confirmó posteriormente mediante análisis conformacional, aplicando el modelo del estado isómero rotacional⁴¹. Se puede anticipar que en este modelo, la correlación angular entre mesógenos vecinos en la cadena con un gran número de conformaciones "gauche" no se altera³⁵ esencialmente con respecto a la esperada en un modelo con conformaciones "todo trans". Por ello, la Fig. 2.36 puede ser representativa de la disposición de los grupos bibenzoato en la cadena del PDTMB.

El aspecto estructural distintivo de la mesofase esméctica de los polibibenzoatos de la serie impar y par se refleja también en el empaquetamiento de las cadenas polímeras dentro de una estructura en capas. En los polímeros de la serie impar no resulta sencillo concebir la estructura S_A , ya que los grupos mesógenos vecinos están inclinados en

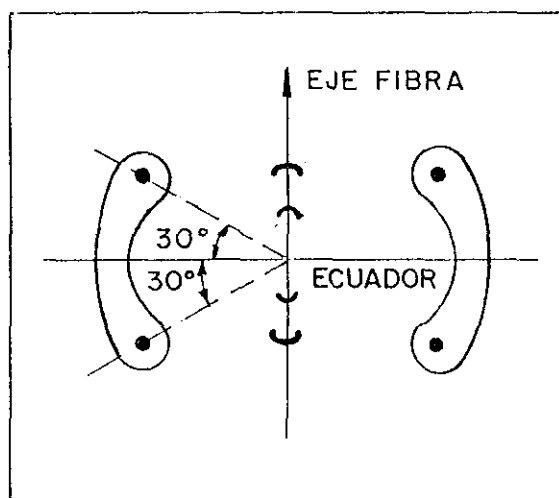
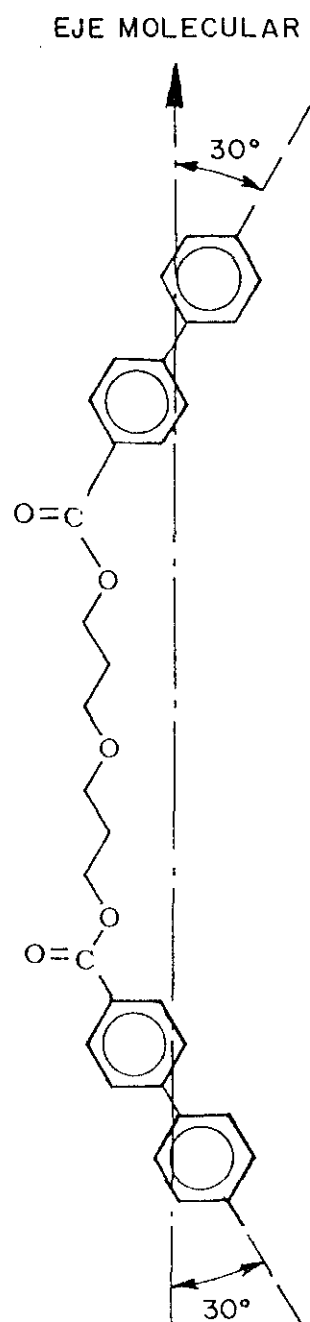


Fig. 2.36. Estructura de cadena extendida del PDTMB. La flecha indica el eje molecular de la cadena polímera.

direcciones opuestas formando un ángulo de 60° (Fig. 2.36). Puesto que, las cadenas poliméricas pasan perpendicularmente a través de muchas capas, se puede proponer una disposición "zig-zag" de los grupos mesógenos, de tal modo que sus direcciones de inclinación entre capas contiguas sean opuestas (Fig. 2.37). En este modelo, el eje molecular de la cadena polimérica es normal al plano esméctico, como corresponde a una mesofase S_A , y los mesógenos de capas adyacentes, aunque inclinados en direcciones opuestas, tienen el mismo ángulo de inclinación (30°) respecto a la normal de la capa esméctica. Además, esta estructura en "zig-zag" puede interrumpir la movilidad traslacional de las cadenas polímeras a lo largo de las capas y por tanto, la fluctuación térmica de los grupos mesógenos se reduciría en comparación con la estructura S_A convencional exhibida por los polibibenzoatos de la serie par. En estos últimos, la movilidad térmica de las cadenas tendría lugar muy fácilmente, como se puede deducir de la estructura en capas propuesta⁴³ para esta serie de poliésteres (Fig. 2.38). Por ello, la fase esméctica de los polibibenzoatos de la serie impar tiene un orden de capa más alto que el de la correspondiente a la serie par, reflejando, de nuevo, la influencia de la naturaleza par-impar del espaciador flexible.

Por último, la textura del PDTMB, analizada por microscopía óptica de luz polarizada, no fue útil para confirmar la estructura esméctica de este polímero. Únicamente se observa una masa homeotrópica con "esferas" birrefringentes muy pequeñas, por debajo de la temperatura de isotropización; y no se detectó ninguna otra textura incluso a la máxima resolución del microscopio ($\times 400$). No obstante, en otros sistemas similares³⁴ se han obtenido texturas más reveladoras, aunque éstas parecen observarse sólo para bajos pesos moleculares.

En conclusión, la sustitución de un metileno central por un grupo éter no afecta al tipo de mesofase esméctica formada. Así, ambos poliésteres (P7MB Y PDTMB) presentan una fase esméctica tipo S_A con una característica peculiar: los grupos bibenzoato están inclinados aproximadamente 30° respecto al eje molecular de la cadena, aunque las cadenas poliméricas son ortogonales a la capa esméctica.

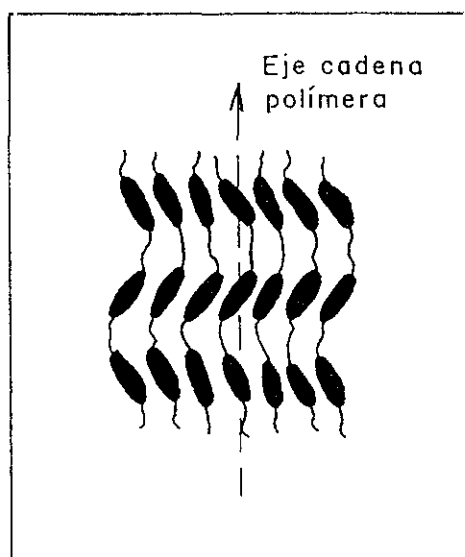


Fig. 2.37. Estructura en capas propuesta para la mesofase esméctica S_A de los polibibenzoatos de la serie impar.

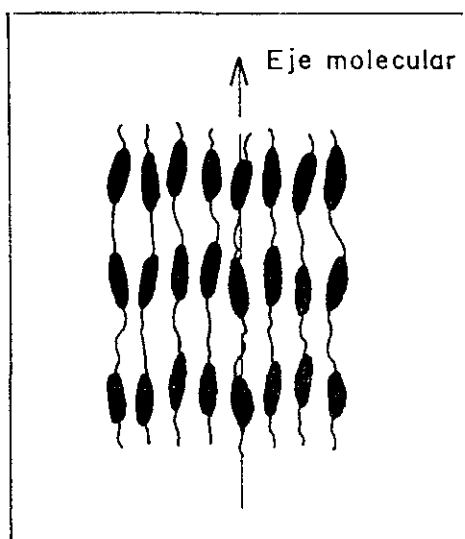


Fig. 2.38. Estructura en capas propuesta para la mesofase esméctica S_A de los polibibenzoatos de la serie par.

2.3.3 COMPORTAMIENTO DE FASE DE LOS POLIBIBENZOATOS RAMIFICADOS

La influencia de la ramificación en el espaciador se refleja en el comportamiento de fase de los polibibenzoatos estudiados en este trabajo (Fig 2.39). El efecto más importante es la supresión de toda clase de orden en el PDMTMB, PDETMB, PDMDTMB y PEMDTMB,

los polibibenzoatos con sustituyentes laterales en el espaciador. Así, estos poliésteres sólo presentan la transición vítrea (Tabla 2.11) después del primer ciclo de calentamiento, siendo por tanto polímeros amorfos. Los valores de la temperatura de transición vítrea, más bajos para el PDMDTMB y PEMDTMB, concuerdan perfectamente con la mayor longitud y flexibilidad de los espaciadores de estos polímeros, y el incremento de C_p asociado a esta transición es del mismo orden para los distintos polibibenzoatos. A su vez, el análisis comparativo con el PDTMB ($T_g = 17^\circ\text{C}$) pone de manifiesto que la introducción de sustituyentes restringe la movilidad del espaciador, disminuyendo la flexibilidad de la cadena polimérica y aumentando por tanto considerablemente la T_g (PDMDTMB: 56°C y PEMDTMB: 52°C). De este modo, la gran flexibilidad del PDTMB se puede modificar sustituyendo los dos hidrógenos del grupo $-\text{CH}_2-$ central del espaciador por dos grupos alquilo, obteniéndose un cambio de la flexibilidad (mediante la elección apropiada de los sustituyentes) de forma análoga a lo que ocurre en la serie del poli(óxido de trimetileno)⁴⁴.

Tabla 2.11

Temperaturas de transición vítrea y variaciones del calor específico en esta transición para los polibibenzoatos ramificados.

Polímero	Espaciador	T_g ($^\circ\text{C}$)	ΔC_p (J/gK)
PDMTMB	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{Me})_2-\text{CH}_2-$	91	0.27
PDETMB	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{Et})_2-\text{CH}_2-$	87	0.27
PDMDTMB	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{Me})_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{Me})_2-\text{CH}_2-$	56	0.26
PEMDTMB	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{EtMe})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{EtMe})-\text{CH}_2-$	52	0.21

Algunos de estos polibibenzoatos ramificados, PDMTMB y PDMDTMB, parecen cristalizar en disolución (al disolverlos en CHCl_3 y precipitarlos con metanol), ya que en el primer ciclo de calentamiento DSC se observan, además de la T_g , picos endotérmicos. Sin embargo, al enfriar desde el fundido no cristalizan, de tal forma que en la segunda "pasada" (datos de la Tabla 2.11) sólo se detecta la transición vítrea. Asimismo, los intentos realizados para generar estructuras ordenadas, mediante templado durante varios días a temperaturas por encima de la transición vítrea, resultan infructuosos. Estos

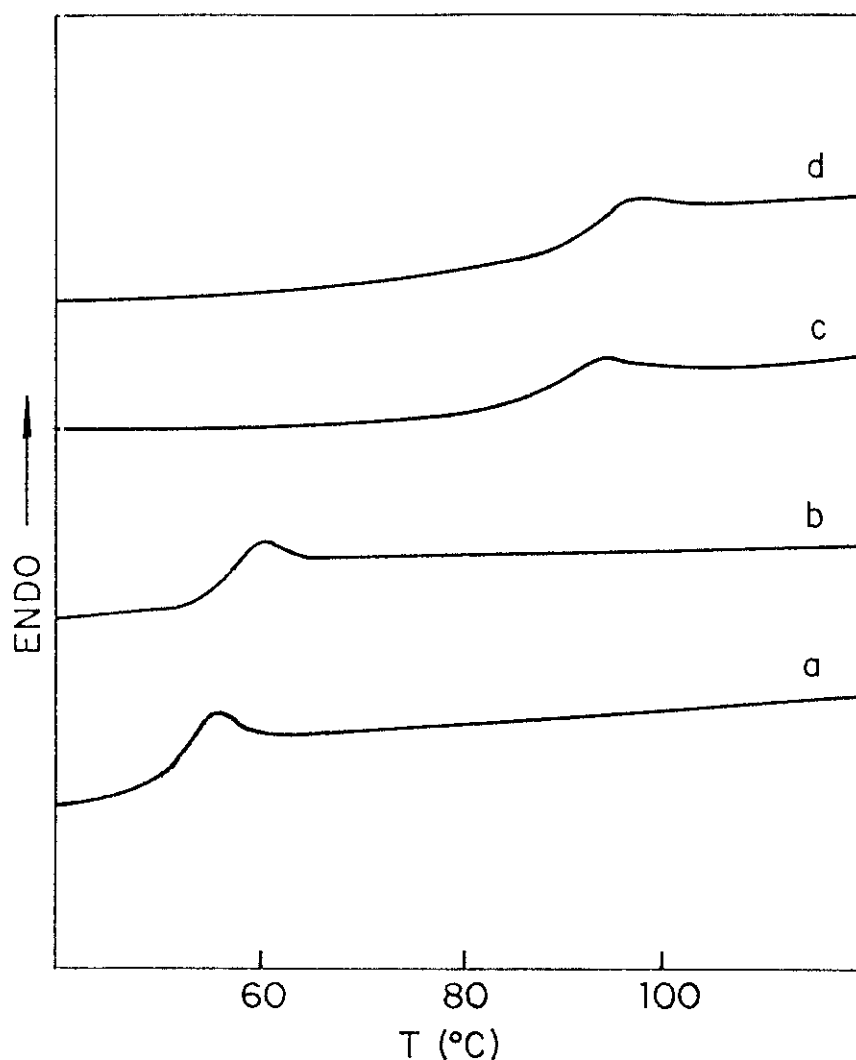
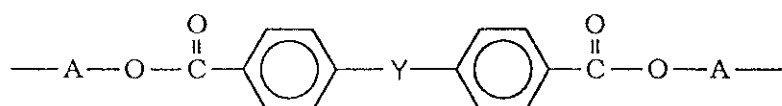
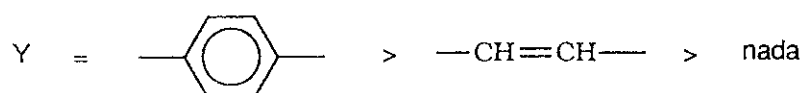


Fig. 2.39. Curvas DSC: (a) PDMTMB, (b) PDETMB, (c) PDMDTMB, (d) PEMDTMB.

resultados contrastan con el comportamiento de poliésteres con unidades terfenilo o estilbeno como mesógenos³³, los cuales conducen a estructuras ordenadas con espaciadores similares a los del PDMTMB y PDETMB. Este hecho puede explicarse considerando una menor efectividad mesógena del grupo bifenilo, de modo que en polímeros de estructura general:



el orden de efectividad de los grupos Y para promover propiedades de cristal líquido sería:



Así pues, la tendencia de los derivados del terfenilo para formar cristales líquidos es tan marcada, que se pueden introducir sustituyentes en los segmentos alifáticos del espaciador sin destruir la posibilidad de formación del cristal líquido. No obstante, por efecto estérico de los sustituyentes laterales, los ejes moleculares de las cadenas tienden a separarse, reduciendo las fuerzas intermoleculares de atracción y originando, por consiguiente, una disminución de la estabilidad térmica de las mesofases. Este efecto se refleja claramente en la reducción sustancial del punto de isotropización de la mesofase en poliésteres del terfenilo, T, con espaciadores ramificados³³ del tipo $-\text{CH}_2-\text{CX}_2-\text{CH}_2-$, siendo más pronunciado cuanto mayor es el tamaño del sustituyente. Así, la transición mesofase-líquido isotropo para el poliéster TMe ($\text{X} = \text{Me}$) tiene lugar a 348°C , mientras que para el poliéster TEt ($\text{X} = \text{Et}$) ocurre a 187°C .

Por otra parte, la dificultad de generar estructuras de CL con los dímeros sustituidos probablemente esta relacionada con las restricciones conformacionales introducidas por el sustituyente ya que los enlaces que flanquean al oxígeno tienen preferencia por estados trans y los vecinos al carbono sustituido se hacen gauche⁴⁴. Esto origina estructuras helicoidales de muy difícil empaquetamiento.

En conclusión, la introducción de sustituyentes laterales en el espaciador de los polibenzoatos impide la formación de mesofases, poniendo de manifiesto la interdependencia existente entre mesógeno y espaciador en el comportamiento mesomorfo.

2

REFERENCIAS

- 1.- R. Boyer, *Rubber. Chem. Techn.*, **36**, 1303 (1963).
- 2.- D.J. Plazek, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **20**, 1533 (1982).
- 3.- A. Bondi, en "*Physical Properties of Molecular Crystals, Liquid and Glasses*", Wiley, New York, (1968).
- 4.- D.P. Wyman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 1439 (1967).
- 5.- R.A. Hayes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **5**, 318 (1961).
- 6.- P.J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **10**, 51 (1942).
- 7.- L.A. Wood, V. Bekkedahl, *J. Appl. Phys.*, **17**, 362 (1946).
- 8.- R. Chiang, P.J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2857 (1961).
- 9.- L.A. Wood, *Rubber. Chem. Techn.*, **36**, 103 (1963).
- 10.- J.G. Fatou, L. Mandelkern, *J. Phys. Chem.*, **69**, 417 (1965).
- 11.- L. Mandelkern, "*Crystallization of Polymers*", Mc. Graw-Hill, New York, (1964).
- 12.- M. Gopalan, L. Mandelkern, *J. Phys. Chem.*, **71**, 3833 (1967).
- 13.- J.D. Hoffman, G.T. Davis, J.I. Lauritzen, en "*Treatise on Solid State Chemistry*", Vol. 3, Plenum Press, London (1987).
- 14.- S.K. Varshney, *J. Mol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C26 (4)**, 551 (1986).
- 15.- H. Finkelmann, G. Rehage, *Adv. Polym. Sci.*, **60/61**, 99 (1984).
- 16.- B. Wunderlich, J. Grebowicz, *Adv. Polym. Sci.*, **60/61**, 1 (1984).
- 17.- J.P. Van Meter, *East. Org. Chem. Bull.*, **45**, No. 1 (1973).
- 18.- S. Chandrasekhar, N.V. Madhusudana, *Proc. Indian Acad. Sci.*, **94**, 139 (1985).
- 19.- C. Noel, P. Navard, *Prog. Polym. Sci.*, **16**, 55 (1991).
- 20.- A.J. Leadbetter, en "*Thermotropic Liquid Crystals*", Ed. G.W. Gray, John Wiley & Sons (1987).
- 21.- V.P. Shibaev, N.A. Platé, *Adv. Polym. Sci.*, **60/61**, 173 (1984).
- 22.- H. Finkelmann, en "*Polymer Liquid Crystals*", Eds. A. Ciferri, W.R. Krigbaum and R.B. Meyer, Academic Press, New York, (1982).
- 23.- G.R. Luckhurst and G.W. Gray, en "*The Molecular Physics of Liquid Crystals*", Academic Press, New York (1979).
- 24.- P.A.C. Gane, A.J. Leadbetter, P.G. Wrighton, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **66**, 567 (1981).
- 25.- G.W. Gray, en "*Polymer Liquid Crystals*", Eds. A. Ciferri, W.R. Krigbaum, R.B. Meyer, Academic Press, New York (1982).
- 26.- R. Templer, G. Attard, "*The World of Liquid Crystals*" *New Scientist*, **May 4**, p.

25-29 (1991).

- 27.- P. Ehrenfest, *Proc. Acad. Sci., Amsterdam*, **36**, 153 (1933); suppl. 75b, Mitt. Kammerlingh Onnes Inst., Leiden.
- 28.- C. Noel, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **22**, 95 (1988).
- 29.- C.K. Ober, J. Jin, R.W. Lenz, *Adv. Polym. Sci.*, **59**, 103 (1984).
- 30.- W.R. Krigbaum, J. Asrar, H. Toriumi, A. Ciferri, J. Preston, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **20**, 109 (1982).
- 31.- S.W. Kantor, T. Sung, E.D.T. Atkins, *Macromolecules*, **25**, 2789 (1992).
- 32.- W.R. Krigbaum, J. Watanabe, T. Ishikawa, *Macromolecules*, **16**, 1271 (1983).
- 33.- P. Meurisse, C. Noel, L. Monnerie, B. Fayolle, *Br. Polym. J.*, **13**, 55 (1981).
- 34.- W.R. Krigbaum, J. Watanabe, *Polymer*, **24**, 1299 (1983).
- 35.- J. Watanabe, M. Hayashi, *Macromolecules*, **21**, 278 (1988).
- 36.- A. Devries, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, (a) **10**, 31 (1970); (b) **10**, 219 (1970); (c) **131**, 125 (1985).
- 37.- J.D. Hoffman, *J. Chem. Phys.*, **29**, 1192 (1958).
- 38.- T. Suzuki, A.J. Kovacs, *Polymer J.*, **1**, 82 (1970).
- 39.- L. Mandelkern, G.M. Stack, *Macromolecules*, **17**, 871 (1984).
- 40.- E. Pérez, E. Riande, A. Bello, R. Benavente, J.M. Pereña, *Macromolecules*, **25**, 605 (1992).
- 41.- A. Bello, E. Riande, E. Pérez; M.M. Marugán, J.M. Pereña, *Macromolecules*, **26**, 1072 (1993).
- 42.- J.E. Mark, *J. Chem. Phys.*, **67**, 3300 (1977).
- 43.- J. Watanabe, M. Hayashi, *Macromolecules*, **22**, 4083 (1989).
- 44.- E. Saiz, E. Riande, J. Guzmán, J. De Abajo, *J. Chem. Phys.*, **73**, 958 (1980).

3

CINETICA DE LA CRISTALIZACION ISOTERMA

3.1 INTRODUCCION

El proceso de cristalización de un polímero es muy importante, tanto desde el punto de vista teórico como práctico, y ha sido analizado ampliamente en sistemas macromoleculares de origen natural y sintéticos. La cristalización de polímeros a partir del estado fundido presenta características especiales como consecuencia del gran número de enlaces covalentes existentes en la cadena principal, lo cual diferencia a las macromoléculas de otros tipos de sistemas moleculares. A pesar de que existen diferencias marcadas entre las sustancias polímeras y las monomoleculares, por el hecho anteriormente mencionado, los polímeros también pueden existir en diferentes estados: amorfo, cristalino, cristal líquido. Así, los polímeros convencionales poseen un estado amorfo con ausencia total de orden y un estado cristalino en el que las moléculas presentan un orden tridimensional respecto a sus centros de gravedad. Los polímeros cristales líquidos presentan mesofases, que se caracterizan por la ausencia de orden posicional en una o dos dimensiones. Esta ausencia origina características del estado líquido, mientras que el orden posicional y/o orientacional remanente constituye la base

de las propiedades físicas anisótropas de los cristales líquidos.

El modelo para representar el estado semicristalino en polímeros está descrito por la existencia de tres regiones: cristalina, interfacial y amorfa¹. La región cristalina está formada por secuencias de la cadena polímera en conformaciones ordenadas. La región interfacial desordenada es difusa y viene determinada por la reentrada en el cristalito de parte de la cadena. Finalmente, la región amorfa está caracterizada por unidades de la cadena polímera en conformación desordenada.

La naturaleza del plegamiento molecular en las laminillas cristalinas ha sido un tema de amplia controversia. Se han propuesto dos modelos, uno por Keller² en el que se asume que el plegado de las cadenas para reentrar en el cristal es adyacente y regular, y otro por Flory³ el cual establece que el plegado no es ni adyacente ni regular.

La capacidad de cristalización de un sistema polímero viene determinada por la posible ordenación de sus cadenas bajo condiciones adecuadas de temperatura, de tal modo que los enlaces de las cadenas macromoleculares presentan una fuerte preferencia por ciertos estados conformacionales especialmente favorables, los cuales permiten la organización en disposiciones regulares. Así, la cristalinidad en polímeros depende de varios factores⁴. Entre ellos, el más importante es la regularidad estructural y química, aunque es fundamental que se cumplan las condiciones termodinámicas y cinéticas necesarias; por lo tanto, la constitución y propiedades del estado cristalino son las resultantes de la competencia entre los factores cinéticos implicados en la transformación y los requerimientos del equilibrio termodinámico. Las irregularidades de la cadena, como por ejemplo la ramificación, originan una disminución muy importante en la capacidad de cristalización.

Las propiedades de los polímeros semicristalinos dependen de la estructura química, peso molecular, distribución de pesos moleculares y condiciones de cristalización. Las condiciones de cristalización y los mecanismos involucrados en la misma juegan un papel básico en las características del sistema resultante. Por esta razón, del modo de cristalización depende un amplio intervalo de parámetros, entre los cuales se encuentran: el tamaño de los cristalitos, el grado de cristalinidad, la estructura molecular de las

laminillas cristalinas, así como de las regiones interfaciales o amorfas asociadas y, finalmente, la superestructura o morfología. Todos estos parámetros tienen una gran influencia sobre las propiedades finales del material.

La cristalización de un polímero a partir del fundido se desarrolla, a velocidades observables, únicamente a temperaturas bastante por debajo de la fusión, es decir, para la mayor parte de los polímeros se requieren importantes subenfriamientos. Las razones de este comportamiento están relacionadas con la alta energía libre interfacial asociada con el plano basal de los cristalitos y con dificultad de obtención de secuencias ordenadas de suficiente longitud a partir del fundido desordenado. Por lo tanto, la cristalinidad en polímeros nunca llega a ser total, de tal modo que para homopolímeros, dependiendo del peso molecular y condiciones de cristalización, oscila entre 30 y 90%. El intervalo óptimo de temperatura para la cristalización está comprendido entre 10°C por debajo del punto de fusión, T_m , y 30°C por encima de la temperatura de transición vítrea, T_g , es decir,

$$T_g + 30 < T_c < T_m - 10$$

A temperaturas más próximas a T_m la velocidad de cristalización es muy lenta, y a temperaturas inferiores a $T_g + 30$ la ordenación de las cadenas está muy impedida por la alta viscosidad del medio.

Cuando se trata de la formación de estructuras de cristal líquido, en donde es previsible que no se produzcan los plegamientos de cadena característicos del estado cristalino, las energías interfaciales puestas en juego es de esperar que sean considerablemente inferiores, de tal modo que el proceso tendrá lugar a menores subenfriamientos y el grado de transformación puede llegar a ser prácticamente total. En cualquier caso, la transformación de un polímero a partir del estado fundido, en un sistema ordenado (tri o bidimensional) no es instantánea. El estudio de este proceso es el objetivo de la cinética de cristalización.

El estudio de los procesos de transformación se puede realizar mediante técnicas como dilatometría, microscopía y espectroscopía infrarroja, etc. Sin embargo, como las cristalizaciones (tanto para formar un cristal líquido como un cristal tridimensional) se

encuentran acompañadas por una evolución del calor latente, se utiliza cada vez más esta propiedad para seguir la transformación por métodos calorimétricos. El análisis térmico diferencial (DTA) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC) permiten investigar la cristalización tanto a una velocidad de enfriamiento dada a partir del fundido como en régimen isoterma, respectivamente. Ambos métodos son suficientemente sensibles y rápidos para medidas cualitativas y cuantitativas, y además sólo requieren cantidades muy pequeñas de muestra.

3.2 CINETICA DE LA CRISTALIZACION

La cristalización de polímeros a partir del estado fundido está regulada por dos procesos⁴: primero, la formación de núcleos estables y, posteriormente, el desarrollo y crecimiento de los mismos. Estos procesos pueden caracterizarse por la frecuencia de aparición de núcleos y la velocidad de crecimiento de los mismos. Además, ambos dependen, fundamentalmente, del subenfriamiento del sistema, es decir de la diferencia existente entre la temperatura de fusión y la de cristalización. Este mismo tratamiento puede aplicarse a la cinética de formación de las fases de cristal líquido a partir del fundido isotropo.

La velocidad a la que se desarrolla la cristalinidad en un homopolímero, en régimen isoterma, sigue una ley general. Cuando una muestra de polímero se transfiere rápidamente desde una temperatura superior a la de fusión a una temperatura de cristalización predeterminada, existe un intervalo de tiempo bien definido durante el cual no se observa cristalización, que está relacionado con la dificultad de formación de

núcleos estables. Este intervalo de tiempo depende, obviamente, de la sensibilidad del detector del proceso de cristalización. Después de la observación del inicio de la cristalización, el proceso transcurre a una velocidad acelerada y es de naturaleza casi autocatalítica. Finalmente, se alcanza un nivel de pseudoequilibrio en la cristalización, aunque sigue aumentando ligeramente la cristalinidad a velocidades muy lentas durante algún tiempo.

El proceso de cristalización es continuo, sin discontinuidades discernibles en las isotermas. Así, la forma sigmoideal de éstas es característica de la cristalización de todos los homopolímeros que han sido estudiados; además los períodos de inducción se alargan al aumentar la temperatura de cristalización. Las isotermas son totalmente reproducibles cuando se estudia el proceso a partir de las muestras previamente fundidas a temperaturas superiores a la de fusión en equilibrio termodinámico, T_m° , puesto que se evita la presencia de núcleos relativamente estables que originarían un proceso de nucleación no homogéneo. En estas condiciones, tal sobrecalentamiento da lugar a una posterior nucleación homogénea, en la cual los núcleos se generan espontáneamente al azar en el seno de la fase fundida debido a las fluctuaciones térmicas, siendo su velocidad de formación constante con el tiempo⁵. Sin embargo, cuando la fusión se realiza a temperaturas inferiores a T_m° se obtienen isotermas aceleradas para las mismas temperaturas de cristalización, debido a un efecto de cristalización sembrada^{6,7}.

El desarrollo teórico de la cinética de cristalización, sin tener en cuenta el impedimento de unos núcleos sobre otros, ha sido realizado por Von Göler y Sachs⁸. En esta teoría, la evolución de un centro individual en crecimiento se supone completamente independiente de la masa ya transformada, así como del crecimiento de otros centros. En particular, no se considera el efecto del choque entre centros en crecimiento. La ecuación propuesta por Von Göler y Sachs se denomina aproximación de crecimiento libre y viene expresada, de modo general, por:

$$1 - \lambda(t) = k t^n \quad [3.1]$$

en donde $1 - \lambda(t)$ es la fracción de masa cristalizada en un tiempo t y n es un exponente que toma diferentes valores según el tipo de crecimiento. Por consiguiente, la

representación doble logarítmica de la cristalinidad frente al tiempo permite determinar, a partir de la pendiente de los tramos rectos obtenidos, el valor del exponente n , es decir, permite conocer el tipo de crecimiento que tiene lugar. Sin embargo, a partir de un cierto valor de la cristalinidad, que depende de la temperatura de cristalización y del peso molecular, la velocidad de cristalización real es menor que la prevista mediante la ecuación [3.1], lo cual se traduce en el hecho de que la representación gráfica, anteriormente citada, sólo se presenta tramos rectos para cristalinidades bajas.

Una descripción más exacta de la cinética de las transformaciones de fase debe tener en cuenta el impedimento mutuo de los centros en crecimiento. Este problema ha sido considerado por Johnson y Mehl⁹, Avrami¹⁰, y Evans¹¹, los cuales utilizan métodos muy similares. Estas teorías se basan en el hecho de que al suponer los núcleos estadísticamente espaciados en la masa a transformar, parte de ellos no podrán desarrollarse al encontrarse impedidos por la masa ya transformada; es decir, el crecimiento de un centro real está retardado, ya que se encuentra con regiones transformadas con las cuales choca.

La velocidad promedio de cristalización total se puede analizar en términos de la ecuación de Avrami, que considera dos tipos de núcleos, unos reales y otros ficticios, llegando al final a la conocida expresión:

$$X_c(t) = 1 - \exp[-kt^n] \quad [3.2]$$

En la ecuación [3.2], $X_c(t)$ es la fracción en peso de material que ha cristalizado en el tiempo t ; k es la constante de velocidad, que incluye los términos dependientes de la temperatura y contiene información referente a las velocidades de difusión y nucleación; y n es el exponente de Avrami, que es una constante dependiente de los tipos de proceso que tienen lugar durante la nucleación y crecimiento. Los valores del exponente n para varios tipos de nucleación y crecimiento se detallan en la Tabla 3.1.

Los parámetros de la ecuación [3.2] pueden determinarse tomando logaritmos en la ecuación, resultando:

$$\ln [- \ln (1 - X_c(t))] = \ln k (T) + n \ln t \quad [3.3]$$

Consecuentemente, un diagrama doble logarítmico del contenido amorfo en función del tiempo, es decir, una representación clásica de Avrami, permite la determinación de k y n a partir de la ordenada en el origen y de la pendiente de la línea recta, respectivamente.

Tabla 3.1

Tipo de crecimiento	Nucleación homogénea		Nucleación heterogénea
	Crecimiento lineal	Crecimiento controlado por difusión	Crecimiento lineal
Tridimensional	4	5/2	$3 \leq n \leq 4$
Bidimensional	3	2	$2 \leq n \leq 3$
Monodimensional	2	3/2	$1 \leq n \leq 2$

A pesar de las enormes simplificaciones introducidas en los desarrollos, tanto de Göler-Sachs como de Avrami, ambas ecuaciones constituyen una aproximación muy utilizada para describir los resultados experimentales de la cristalización de polímeros. En la mayor parte de los casos se obtiene una relación lineal en la primera parte de la transformación, como predicen estos desarrollos teóricos, si bien es cierto que a medida que aumenta el peso molecular la discrepancia entre la teoría y la experimentación ocurre a niveles más bajos de dicho proceso. Es decir, las ecuaciones [3.1] y [3.2] se cumplen en la gran mayoría de los polímeros para niveles bajos de transformación, ya que el proceso real, a transformaciones mayores, es mucho más lento que el predicho por la teoría.

3.3 COEFICIENTE DE TEMPERATURA EN LA CRISTALIZACION ISOTERMA

Una de las características de la cristalización de polímeros, al igual que en todo proceso termodinámico, es el efecto de la temperatura sobre la velocidad de cristalización. El análisis de este efecto sobre la velocidad total de cristalización o sobre la velocidad de crecimiento ha demostrado que el proceso de cristalización está controlado por la nucleación del sistema.

El cambio de la velocidad con la temperatura en el intervalo en el cual la cristalización es posible, es decir, entre la temperatura de fusión y la temperatura de transición vítrea, sigue la siguiente tendencia¹²: A temperaturas próximas a la de fusión la velocidad de cristalización es muy lenta, de modo que no se detecta la aparición de cristalinidad en un tiempo razonable de medida. Conforme la temperatura disminuye, la velocidad aumenta progresivamente y pasa por un máximo. A temperaturas de cristalización por debajo del máximo, y por tanto muy alejadas de la

de fusión, la velocidad total de cristalización disminuye de nuevo. Sin embargo, para muchos polímeros a temperaturas por debajo de la T_m° la velocidad es tan rápida que el estudio experimental de la cristalización isoterma es extremadamente difícil, al igual que detectar la temperatura a la cual la velocidad es máxima.

El coeficiente de temperatura observado en el proceso de cristalización ha de ser analizado en función de los coeficientes de temperatura, tanto del proceso de nucleación como del de crecimiento. Refiriéndonos al proceso de nucleación, en el caso de la nucleación homogénea Turnbull y Fisher¹³ han desarrollado una expresión para la velocidad de nucleación estacionaria por unidad de volumen y tiempo en sistemas condensados, que viene dada por:

$$\dot{N} = N_0 \exp \left[- \frac{E_D + \Delta F^*}{RT} \right] \quad [3.4]$$

en donde N_0 es el factor de frecuencia, E_D es la energía libre de transporte de la cadena polímera en la interfase líquido-cristal y ΔF^* es la energía libre necesaria para formar un núcleo estable, es decir la energía libre de la nucleación. Esta ecuación predice que la velocidad de nucleación se hace cero a $T_c = T_m$ y a temperaturas próximas a la T_g del sistema, en la que están impedidos los movimientos globales de las macromoléculas. El coeficiente de temperatura es alto y negativo a temperaturas próximas a la de fusión en equilibrio (T_m°), como consecuencia del predominio del término de energía libre ΔF^* . Sin embargo, si la T_c disminuye por debajo del máximo, el coeficiente se hace positivo debido al predominio del término de transporte E_D .

La energía libre de nucleación, y por tanto su influencia en la velocidad de nucleación, puede determinarse si se propone un modelo de núcleo. Se han propuesto una serie de modelos, siendo los dos más característicos el núcleo cilíndrico (nucleación tridimensional) y el núcleo obtenido por deposición molecular en la cara del cristal (nucleación bidimensional). En cualquier caso, los núcleos se forman cuando, al subenfriar el polímero a partir del estado fundido, las fluctuaciones de energía libre en la masa de polímero dan lugar a orientaciones favorables de las cadenas y originan núcleos que sólo son estables cuando alcanzan un determinado tamaño crítico. Así, los núcleos que presentan dimensiones más pequeñas que las

críticas son inherentemente inestables y desaparecen del sistema, ya que ΔF^* aumenta al aumentar el tamaño. Sin embargo, aquellos núcleos que exceden las dimensiones críticas pueden crecer fácilmente, ya que ahora ΔF^* disminuye al aumentar el tamaño. Por lo tanto, ΔF^* representa la barrera de energía libre que debe ser superada para que se desarrolle una nueva fase estable. La esencia de la teoría de nucleación clásica es considerar la contribución de energía libre de una fase estructuralmente perfecta y de tamaño finito, y añadir el exceso de energía libre superficial debido a la presencia de superficies. Este concepto clásico, atribuido a Gibbs¹⁴, implica que el núcleo es suficientemente grande, de modo que su interior es homogéneo y su superficie exterior se encuentra bien definida. Aunque se han desarrollado teorías más sofisticadas, la teoría de nucleación clásica se utiliza ampliamente.

En el desarrollo de una teoría de nucleación adecuada para polímeros se adoptan los mismos procedimientos clásicos utilizados para sustancias monómeras. La expresión de la energía libre necesaria para formar un pequeño cristalito o núcleo a partir del fundido se compone de dos tipos de términos. Uno es la energía libre de fusión, que caracteriza la fase cristalina. De signo opuesto son aquellos términos que representan el exceso de energías libres superficiales con que contribuyen las interfases presentes. Es decir, la energía libre de nucleación viene determinada por la diferencia entre la energía libre superficial del modelo de núcleo y la energía libre de fusión.

Las expresiones que definen el cambio de energía libre de nucleación para modelos de cadena de peso molecular finito han sido desarrolladas por Mandelkern y col.¹⁵, de modo que la energía libre de nucleación para un modelo de núcleo cilíndrico viene dada por la expresión general:

$$\Delta F = 2\xi\sigma_u(\pi\rho)^{1/2} - \rho RT \ln D - \xi\rho\Delta f_u - RT\left\{N \ln\left[1 - \frac{\xi\rho}{xN}\right] - \rho \ln\left[\frac{x-\xi+1}{x}\right]\right\} \quad [3.5]$$

en donde N es el número de cadenas de polímero que contienen x unidades repetitivas; σ_u y σ_e son las energías libres interfaciales lateral y basal, respectivamente; ξ y ρ son las unidades que se repiten a lo largo del cilindro y en la

sección del mismo, respectivamente; Δf_u es la energía libre de fusión por unidad que se repite para una cadena de peso molecular infinito y D está definido como $\exp(-2\sigma_e/RT)$. Los dos primeros términos de la ecuación [3.5] representan la contribución positiva al cambio de energía libre total de las interfases presentes. El tercer término representa la energía libre de fusión para las $\xi\rho$ unidades involucradas en la transformación, comportándose como si formaran parte de una cadena de peso molecular infinito. Los dos últimos términos resultan de la longitud finita de las cadenas: el primero de ellos expresa la ganancia entrópica, la cual resulta del aumento de volumen disponible para los finales de cadena después de la fusión. El último término resulta del hecho de que sólo una porción de las unidades de cadena está involucrada en el núcleo. Es decir, representa la ganancia entrópica que surge a partir de las diferentes formas en las que una secuencia de ξ unidades puede situarse en una cadena de x unidades, con las unidades terminales excluidas de la secuencia en cuestión^{16,17}. La presencia de este último término es de importancia capital, puesto que introduce el efecto de cadena finita.

Si se considera el desarrollo de pequeñas cantidades de cristalinidad, se puede tomar el primer término del desarrollo en serie del término $\ln[1-\xi\rho/xN]$ en la ecuación [3.5], resultando:

$$\Delta F = 2\xi\sigma_u (\pi\rho)^{1/2} + 2\rho\sigma_e - \xi\rho\Delta f_u + \frac{RT}{x}\xi\rho - \rho RT \ln\left[\frac{x-\xi+1}{x}\right] \quad [3.6]$$

La superficie descrita por la ecuación [3.6] no posee ni un máximo, ni un mínimo pero contiene un punto de silla. Las coordenadas del punto de silla se definen por las condiciones: $(\partial\Delta F/\partial\rho)_\xi$ y $(\partial\Delta F/\partial\xi)_\rho = 0$, las cuales dan lugar a las dimensiones críticas del núcleo.

$$\rho^{*1/2} = \frac{2\pi^{1/2}\sigma_u}{\Delta f_u - \frac{RT}{x} - \frac{RT}{(x-\xi^*+1)}} \quad [3.7]$$

$$\frac{\xi^*}{2} \left[\Delta f_u - \frac{RT}{x} + \frac{RT}{x-\xi^*+1} \right] = 2\sigma_e - RT \ln \frac{x-\xi^*+1}{x} \quad [3.8]$$

El valor del cambio de energía libre en el punto de silla se obtiene de sustituir estas dos últimas ecuaciones en la ecuación [3.6], encontrándose:

$$\Delta F^* = \pi^{1/2} \xi^* \rho^{*1/2} \sigma_u \quad [3.9]$$

Para peso molecular infinito, $x \rightarrow \infty$ y $\xi \ll x$, se desprecian los dos últimos términos de la ecuación [3.6] que resultan de la longitud finita de las cadenas, obteniéndose la siguiente expresión:

$$\Delta F = 2\xi \sigma_u (\pi \rho)^{1/2} + 2\rho \sigma_e - \xi \rho \Delta f_u \quad [3.10]$$

Por consiguiente, para este modelo, la expresión de la energía libre para formar un núcleo a partir de polímeros de peso molecular infinito es idéntica a la que se obtiene para un número equivalente de unidades monómeras situadas en una disposición geométrica similar. Las dimensiones críticas correspondientes a un núcleo estable vienen dadas por:

$$\rho^* = \frac{4\pi \sigma_u^2}{\Delta f_u^2} \quad \xi^* = \frac{4\sigma_e}{\Delta f_u} \quad [3.11]$$

que conducen a:

$$\Delta F^* = \frac{8\pi \sigma_u^2 \sigma_e}{\Delta f_u^2} \quad [3.12]$$

Una característica de todas las teorías de nucleación es la fuerte dependencia de las dimensiones críticas con el subenfriamiento. Así, el término Δf_u puede aproximarse mediante la siguiente expresión:

$$\Delta f_u = \frac{\Delta H_u^\circ \Delta T}{T_m^\circ} \quad [3.13]$$

siendo ΔH_u° la entalpía de fusión de la muestra 100% cristalina, ΔT el subenfriamiento y T_m° la temperatura de fusión en equilibrio. Por lo tanto, las ecuaciones [3.11] pueden expresarse como:

$$\rho^* = \frac{4 \pi \sigma_u^2 (T_m^*)^2}{(\Delta H_u^*)^2 (\Delta T)^2} \quad \xi^* = \frac{4 \sigma_e T_m^*}{\Delta H_u^* \Delta T} \quad [3.14]$$

Tanto ρ^* como ξ^* pueden representarse gráficamente frente a la temperatura para diferentes valores de los parámetros $\sigma_u/\Delta H_u$ y $\sigma_e/\Delta H_u$. Aunque ρ^* y ξ^* dependen de la relación entre la energía libre interfacial apropiada y el calor de fusión, la naturaleza cualitativa de la dependencia con la temperatura no es muy sensible a los valores de dicha relación. A la temperatura de fusión, T_m , las dimensiones críticas son infinitas y disminuyen rápidamente, pero de forma continua, a medida que disminuye la temperatura. Cuando las temperaturas de cristalización están bastante alejadas de T_m , las dimensiones críticas llegan a ser excesivamente pequeñas y son prácticamente insensibles a la variación de la temperatura. Por lo tanto, se puede cuestionar seriamente si los conceptos de nucleación clásicos son válidos para dimensiones muy pequeñas del núcleo, desarrolladas a grandes subenfriamientos. También, resulta evidente que ΔF^* (ecuación [3.12]) depende fuertemente de la temperatura, de manera que puede expresarse así:

$$\Delta F^* = \frac{8 \pi \sigma_u^2 \sigma_e (T_m^*)^2}{(\Delta H_u^*)^2 (\Delta T)^2} \quad [3.15]$$

El segundo modo de nucleación, descrito por Gibbs, que involucra la deposición monomolecular de secuencias de cadenas, ha recibido un tratamiento análogo¹⁸. La variación de energía libre que acompaña a la formación de un núcleo de este tipo viene expresada, para peso molecular finito, por la ecuación:

$$\Delta F = 2 \xi \sigma_u + 2 \rho \sigma_e - \xi \rho \Delta f_u + \frac{RT}{x} \xi \rho - \rho RT \ln \frac{(x - \xi + 1)}{x} \quad [3.16]$$

En esta expresión se asume que el núcleo se deposita sobre una cara del cristal ya presente en el sistema. Los primeros tres términos representan la cadena infinita (o bien el caso de monómero), mientras que los dos últimos términos representan la contribución de la cadena finita, como previamente se ha comentado. La superficie descrita por esta ecuación posee un punto de silla, resultando los siguientes valores para las coordenadas críticas:

$$\rho^* = \frac{2 \sigma_u}{\Delta f_u - \frac{RT}{x} - \frac{RT}{(x - \xi^* + 1)}} \quad [3.17]$$

$$\xi^* = \frac{2 \sigma_e - RT \ln \frac{x - \xi^* + 1}{x}}{\Delta f_u - \frac{RT}{x}} \quad [3.18]$$

que conducen a :

$$\Delta F^* = 2 \sigma_u \xi^* \quad [3.19]$$

La aproximación de estas tres últimas ecuaciones a peso molecular infinito, da las siguientes dimensiones críticas para un núcleo bidimensional:

$$\rho^* = \frac{2 \sigma_u}{\Delta f_u} \quad \xi^* = \frac{2 \sigma_e}{\Delta f_u} \quad [3.20]$$

de donde:

$$\Delta F^* = \frac{4 \sigma_e \sigma_u}{\Delta f_u} \quad [3.21]$$

Para una cadena de peso molecular infinito a la temperatura de fusión, ΔF^* , ξ^* y ρ^* llegan a ser infinito, ya que Δf_u es cero. Sin embargo, para una cadena finita, de acuerdo con la ecuación [3.19], ΔF^* depende sólo del valor de ξ^* , que no es infinito a la temperatura de fusión y, por tanto, esta teoría predice la posibilidad de formar núcleos para $T = T_m$, al no ser ΔF^* infinito a esta temperatura.

Así pues, considerando las ecuaciones [3.12] y [3.21] para peso molecular elevado, se deduce que la energía libre de nucleación ΔF^* es proporcional a la expresión $(T_m^0/\Delta T)^m$, siendo $m = 1$ ó 2 , según el modelo de núcleo sea bidimensional o tridimensional, respectivamente. Por tanto, la ecuación de Turnbull y Fisher [3.4] puede expresarse mediante la siguiente ecuación generalizada para la velocidad estacionaria de nucleación:

$$\ln \dot{N} = \ln N_0 - \frac{E_D}{RT} - \frac{K}{T} \left(\frac{T_m^\circ}{\Delta T} \right)^m \quad [3.22]$$

en donde, si la nucleación es bidimensional:

$$K = \frac{4 \sigma_e \sigma_u}{R \Delta H_u^\circ} \quad (m = 1) \quad [3.23]$$

y si es tridimensional:

$$K = \frac{8 \pi \sigma_e \sigma_u^2}{R (\Delta H_u^\circ)^2} \quad (m = 2) \quad [3.24]$$

La dependencia experimental de la velocidad de nucleación con el subenfriamiento está de acuerdo con las predicciones de esta ecuación, y demuestra la aplicabilidad de la teoría de nucleación clásica a la transformación líquido-cristal.

Por otra parte, el coeficiente de temperatura de la cristalización puede analizarse a través de medidas del crecimiento de las esferulitas, o bien de la velocidad total de cristalización. En el primer caso, el proceso de crecimiento puede estudiarse por microscopía óptica, mediante las variaciones del radio de las esferulitas resultantes. En este proceso se ha observado un elevado coeficiente de temperatura negativo en las proximidades de la temperatura de fusión, al igual que un máximo en la velocidad a una temperatura determinada. Es decir, el crecimiento esferulítico está controlado por un proceso de nucleación secundaria¹⁹, y la velocidad de crecimiento G viene dada por la siguiente expresión:

$$\ln G = \ln G_0 - \frac{E_D}{RT} - \frac{\Delta F^*}{RT} \quad [3.25]$$

La velocidad total de cristalización se puede también medir experimentalmente, tanto por técnicas dilatométricas como calorimétricas. Aunque en algunos casos se ha considerado que esta velocidad no tiene que presentar, necesariamente, el mismo

coeficiente de temperatura que el crecimiento esferulítico, se ha verificado, en aquellos sistemas en que concurren medidas de velocidad total y de crecimiento^{20,21}, que ambos coeficientes son idénticos. Por ello, puede considerarse que la constante específica de la velocidad total de cristalización es una función de la energía libre de nucleación, cuya expresión general es:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_D}{RT} - a \frac{\Delta F^*}{RT} \quad [3.26]$$

en donde se postula que la energía libre crítica requerida para la nucleación secundaria es menor, en un factor a , que para la nucleación primaria. De tal forma que $a = 1$ cuando coinciden los coeficientes de temperatura de ambos procesos, o bien en el caso contrario, un factor ligeramente menor que la unidad de modo que corrige el valor de ΔF^* para el crecimiento. Para peso molecular suficientemente alto y suponiendo $a = 1$, esta ecuación puede escribirse de la forma:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_D}{RT} - K \frac{(T_m^*)^m}{T(\Delta T)^m} \quad [3.27]$$

en donde K y m tienen el mismo significado que en la ecuación [3.22].

La ecuación [3.27], expresada en función del tiempo necesario para alcanzar un cierto grado de transformación (τ_i), viene dada por:

$$\ln(\tau_i)^{-1} = \ln(\tau_i)_0^{-1} - \frac{E_D}{RT} - K \frac{(T_m^*)^m}{T(\Delta T)^m} \quad [3.28]$$

Sin embargo, la aplicación de la ecuación [3.28] requiere la determinación correcta de la temperatura de fusión en equilibrio termodinámico y es muy sensible a los valores elegidos para este último parámetro, que también se encuentra comprendido en el término ΔT .

La validez de la ecuación [3.28] ha sido contrastada en muchos polímeros, de modo que, para bajos subenfriamientos, una representación de $\ln(\tau_i)^{-1}$ frente a la función $T_m^*/T\Delta T$ ó $(T_m^*)^2/T(\Delta T)^2$ da lugar a una línea recta puesto que en tal caso el término de transporte E_D se mantiene prácticamente constante. Si los subenfriamientos son

superiores, es necesario entonces considerar el término de transporte para el que existen diversas aproximaciones, como se verá mas adelante, y, en este caso, la representación es de $\ln(\tau_i)^{-1} + E_D/RT$ en función de $(1/T)(T_m^\circ/\Delta T)^m$. Una vez determinada la pendiente de la recta obtenida, que representa el coeficiente de temperatura, K , mediante las ecuaciones [3.23] ó [3.24] pueden obtenerse los productos de las energías interfaciales, $\sigma_e \cdot \sigma_u$ ó $\sigma_e \cdot \sigma_u^2$, pero no sus valores individuales. La energía interfacial lateral, σ_u , se aproxima, de forma habitual, al 10% de la entalpía de fusión ΔH_u° del polímero^{22,23}. Por otra parte, la energía interfacial basal, σ_e , se relaciona, en la teoría de cristalización de polímeros de Hoffman^{24,25}, con la facilidad de plegamiento de las cadenas polímeras, es decir, con el trabajo necesario para formar un pliegue y reentrar en el cristal. Para polímeros cristales líquidos, en vez de pliegues habría que considerar *ramilletes* desordenados, que emergen de las capas ordenadas y se comparten con otras.

En condiciones de grandes subenfriamientos, el término de transporte E_D es muy importante para la aplicación de la ecuación [3.28] y ha sido un tema controvertido y de difícil solución. Existen diferentes aproximaciones para evaluar este término. La más sencilla es la derivada de la teoría de Eyring, en la que la energía de activación, E_D , es independiente de la temperatura²⁶. En tal caso, la velocidad de cristalización sería nula sólo en el cero absoluto y no se podría predecir un máximo de velocidad, contrariamente a la experiencia. Otras aproximaciones, más complejas, postulan términos de transporte que no siguen una dependencia de tipo Arrhenius. Así, la aproximación más generalizada ha sido introducir la ecuación de Williams-Landel-Ferry²⁷ (WLF), para expresar E_D por:

$$E_D = \frac{C_1 T}{C_2 + T - T_g} \quad [3.29]$$

siendo C_1 y C_2 constantes universales. Sin embargo, no existe prueba directa de su validez en la cristalización y de hecho, se ha aplicado en muchos casos con parámetros ajustables^{28,29}.

La ecuación de WLF se ha relacionado con el concepto de volumen libre^{30,31}, basado en que la probabilidad de transición de una molécula o segmento molecular está determinada esencialmente por la existencia de un volumen libre adyacente, mayor que un determinado valor crítico, con lo que el término de transporte se expresa como:

$$\frac{E_D}{RT} = \frac{B}{T - T_\infty} \quad [3.30]$$

donde B es una constante y T_∞ es la temperatura a la cual la viscosidad del polímero es infinita, que se suele expresar en la forma $T_\infty = T_g - C_2$. Las constantes B y C_2 han sido estimadas para diversos polímeros²⁵, siendo los valores más aceptados $B = 754K$ y $C_2 = 30K$.

Por otra parte, la ecuación de WLF se ha reinterpretado sobre la base de cambios de energía libre configuracional³², dando para el término de transporte la siguiente expresión:

$$\frac{E_D}{RT} = \frac{C}{TS_c} \quad [3.31]$$

donde C es una constante y S_c es la entropía configuracional del líquido en equilibrio.

3.4 PARTE EXPERIMENTAL

El estudio de las cinéticas isotermas de cristalización y cristalización líquida de los dos poliésteres cristales líquidos termotrópicos estudiados en este trabajo, P7MB y PDTMB, se llevó a cabo mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Las medidas se realizaron en un aparato DSC-7 de Perkin Elmer, utilizando Indio como patrón térmico para la calibración de la temperatura y entalpía. La calorimetría diferencial de barrido es una técnica analítica que permite registrar los efectos térmicos asociados con cambios físicos o químicos, en función de la temperatura o del tiempo.

Para este estudio calorimétrico se prepararon cápsulas de aluminio herméticamente cerradas conteniendo la muestra de polímero. Las cantidades de producto empleadas oscilaron entre 5 y 15 mg.

Previamente a la cristalización, es necesario fijar una historia térmica que asegure la completa fusión (o isotropización, en el caso de cristales líquidos polímeros) de la

muestra, así como la reproducibilidad de las isothermas obtenidas. Por ello, las cápsulas se mantuvieron durante unos minutos a temperaturas al menos 20°C superiores a las de fusión o isotropización, llevándose posteriormente a la temperatura de cristalización deseada a una velocidad de enfriamiento suficientemente rápida (100-150°C/min). Después, se registró el cambio entálpico durante la formación isoterma de la nueva fase, en función del tiempo requerido para que el proceso fuese completo. Asimismo, una vez concluido el tratamiento isoterma, las muestras se calentaron hasta una temperatura de 200°C a una velocidad de 5°C/min, con el fin de obtener las correspondientes curvas de fusión o isotropización.

Cuando se utiliza calorimetría diferencial para seguir el proceso de cristalización, el área total bajo la curva exoterma (Fig.3.1) representa el contenido cristalino. De modo que la fracción en peso de material que ha cristalizado a tiempo t , $X_c(t)$, viene dada por la siguiente expresión:

$$X_c(t) = \frac{\int_0^t \frac{dH}{dt} dt}{\int_0^\infty \frac{dH}{dt} dt} \quad [3.32]$$

El método consiste, pues, en determinar para cada una de las curvas isothermas de cristalización las áreas parciales a distintos tiempos, de forma que se obtiene el grado de transformación a diferentes tiempos para todo el proceso de cristalización.

El intervalo de temperaturas de cristalización accesible para la experimentación está restringido por factores cinéticos. A bajos subenfriamientos, el tiempo necesario para la cristalización es demasiado elevado, y la cinética de la cristalización no puede seguirse en un período razonable de tiempo. Las temperaturas de cristalización no pueden ser tampoco demasiado bajas, ya que entonces las cristalizaciones son demasiado rápidas (en relación con el tiempo necesario para que el calorímetro alcance la temperatura de cristalización) lo que no permitiría que el proceso fuera isoterma.

El intervalo de temperaturas para este estudio cinético isoterma fue el comprendido entre 159 y 164°C (432 y 437K) para la transformación del fundido isótropo a la

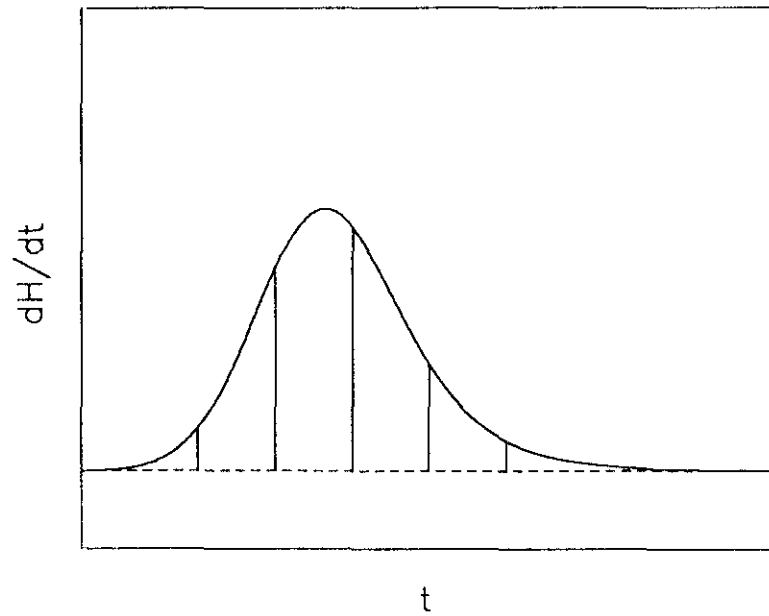


Fig. 3.1. Exoterma típica de cristalización que muestra el método utilizado para calcular el contenido cristalino normalizado.

mesofase esméctica del PDTMB; en el caso del P7MB, entre 147 y 154°C (420 y 427K) para la misma transición, y entre 110 y 144°C (383 y 417K) para la transformación de la mesofase esméctica a la fase cristalina tridimensional (3D).

3.5 RESULTADOS Y DISCUSION

Las transiciones mesofásicas son características de macromoléculas que forman cristales líquidos. Al igual que para cristales líquidos de moléculas pequeñas, se han observado diferentes clases de mesofases para cristales líquidos polímeros. En los últimos años se ha trabajado mucho para estudiar la relación entre estructura molecular y temperaturas de transición de este tipo de polímeros.

El estudio de la cinética de las transiciones de fase características de materiales cristales líquidos resulta de gran interés. Estas transiciones de fase son: cristalización a partir de la mesofase; transición desde la fase líquida isotrópica a la fase líquida anisótropa, o fase cristalina-líquida, la cual por analogía puede denominarse cristalización líquida; y también transiciones entre mesofases, si existe polimesomorfismo. En el caso de materiales cristales líquidos de moléculas pequeñas, la cinética de las transiciones desde la fase líquida isotrópica a la mesofase (esméctica, nemática o colestérica) así como la cinética de cristalización a partir de las diferentes mesofases, han sido estudiadas por

varios autores³³. La cristalización líquida en estos sistemas se caracteriza por un subenfriamiento muy pequeño y una velocidad alta de transformación. También se ha encontrado, por medio de dilatometría y microscopía óptica, que estas transiciones están controladas por la nucleación y pueden ser descritas por una ecuación tipo Avrami. A diferencia de las moléculas pequeñas, los estudios sobre la cinética de las cristalizaciones en cristales líquidos polímeros son escasos.

Los objetivos de este estudio son esencialmente tres:

- i) Establecer y cuantificar la velocidad a la cual cristalizan los cristales líquidos polímeros,
- ii) Establecer el tipo y/o modo de cristalización de esta clase de polímeros, y
- iii) Evaluar la naturaleza y energías del proceso de cristalización.

Un objetivo adicional, pero no por ello menos importante, es analizar las similitudes y diferencias entre las cristalizaciones isothermas de los dos polímeros cristales líquidos obtenidos en este trabajo, P7MB y PDTMB, con el fin de examinar el papel desempeñado por la estructura química, en concreto el efecto del átomo de oxígeno en el espaciador flexible, sobre la cinética de cristalización.

3.5.1. POLI(p,p' -BIBENZOATO DE HEPTAMETILENO)

3.5.1.1. Transformación desde el fundido isotropo a la mesofase 2D

La representación de la extensión de la transformación, $1-X_c(t)$, frente al tiempo, para la formación de la mesofase del P7MB, da lugar a isothermas con forma sigmoideal (Fig. 3.2). Los períodos de inducción están relacionados con la dificultad de formación de núcleos estables y varían con el subenfriamiento, apreciándose que el tiempo de inducción necesario para que la cristalización alcance niveles observables aumenta con la temperatura de cristalización. Después de un período de autoaceleración la velocidad de cristalización disminuye, continuando la transformación durante un tiempo relativamente largo, siendo estas características similares a las habituales para la cristalización

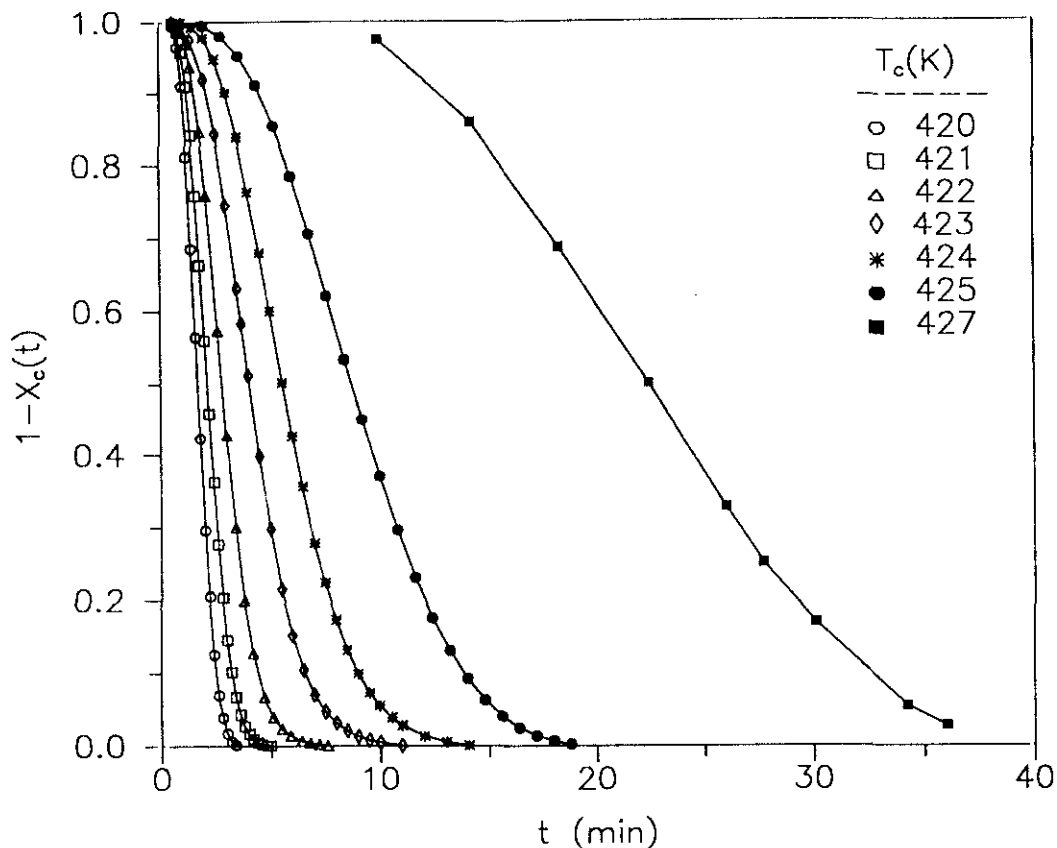


Fig.3.2. Extensión de la transformación frente al tiempo para la transición fundido isotrópico-mesofase 2D del P7MB.

tridimensional de un gran número de polímeros. El proceso de transformación es continuo, sin cambios repentinos o discontinuidades discernibles en las isoterma.

La representación de la extensión de la transformación frente al logaritmo del tiempo se muestra en la Fig. 3.3. Resulta evidente que estas curvas isotermas son superponibles por desplazamiento en el eje de tiempos, lo cual indica que, de acuerdo con la teoría de Avrami, la cinética de la transformación está controlada por los mismos mecanismos de nucleación y crecimiento en el intervalo de temperaturas estudiado. No obstante, los tiempos necesarios para alcanzar el mismo grado de transformación son mayores a medida que aumenta la temperatura de cristalización del sistema.

El análisis cinético de las isoterma se puede realizar basándose en la teoría de Avrami, la cual permite caracterizar los modos de nucleación y crecimiento mediante el parámetro n , así como la velocidad global de la transformación mediante la constante

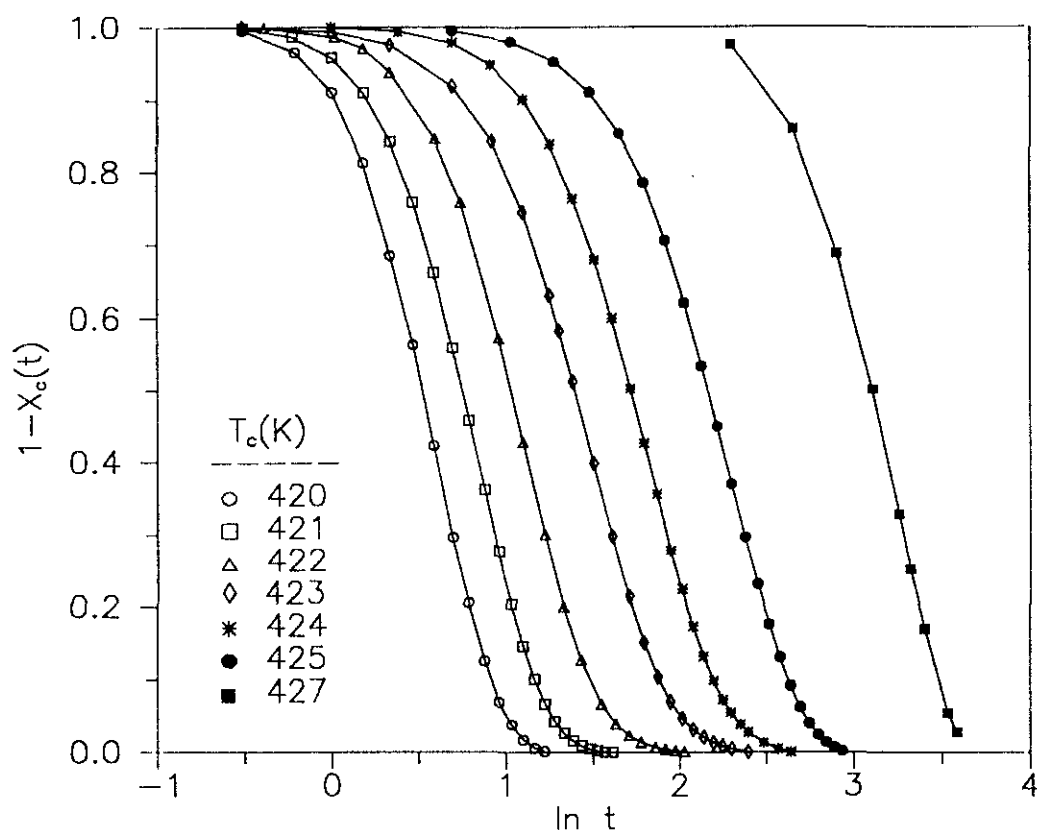


Fig. 3.3. Extensión de la transformación frente al logaritmo del tiempo para la transición fundido isótopo-mesofase 2D del PHMB.

específica de velocidad k .

La determinación del parámetro de Avrami, n , se realizó representando, según la ecuación [3.3], el valor de $\ln[-\ln(1-X_c(t))]$ frente al logaritmo del tiempo, pudiendo observarse esta representación clásica en la Fig. 3.4 para las distintas temperaturas de cristalización. Puede apreciarse que existe una buena concordancia de los datos experimentales con la teoría, de tal forma que se obtiene una relación lineal para una parte significativa de la transformación. Las pendientes de estas rectas, obtenidas mediante ajuste lineal por mínimos cuadrados, dan los valores del exponente n para cada temperatura de cristalización, que se encuentran recogidos en la Tabla 3.2. La observación de estos datos permite concluir que el exponente n prácticamente no varía en el intervalo de temperaturas estudiado y toma un valor medio de 3.00 ± 0.27 . Este valor permite deducir que la transformación tiene lugar por nucleación homogénea y crecimiento lineal bidimensional, a pesar de que los mecanismos de nucleación y crecimiento no son

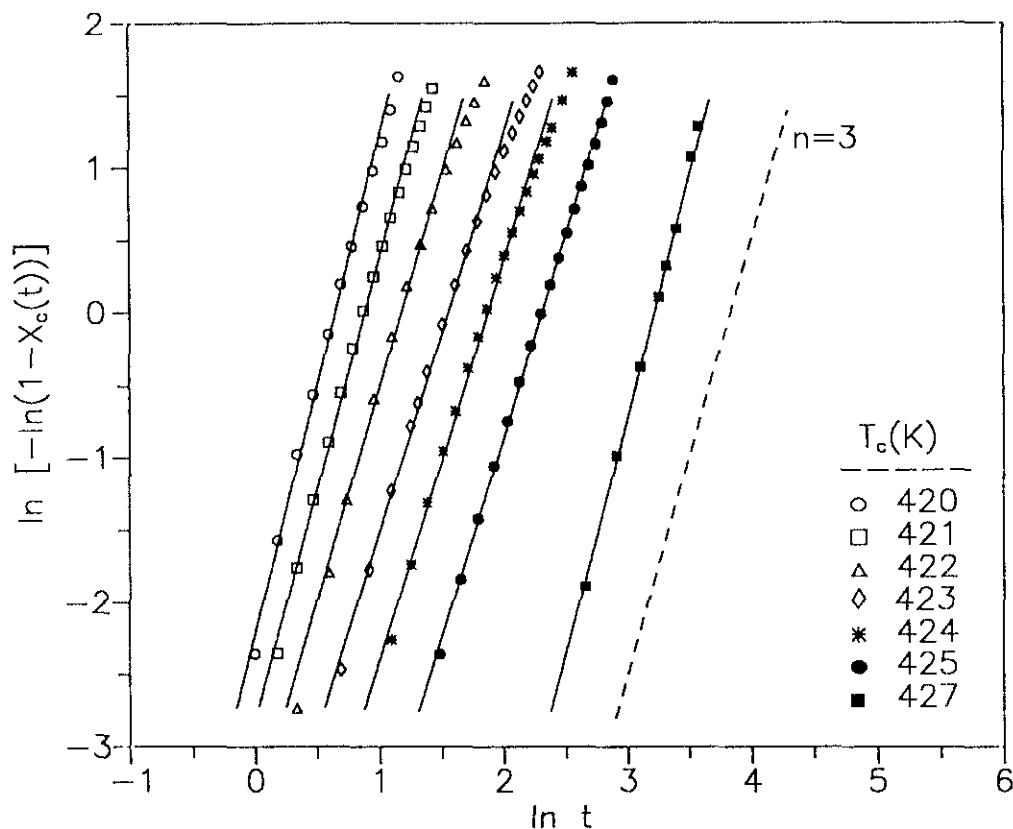


Fig. 3.4. Representación de Avrami para la transformación fundido isotrópico-mesofase 2D en el P7MB, a las diferentes temperaturas de cristalización que se indican.

deducibles a partir de datos cinéticos.

Referente a la formación de mesofases, hay disparidad de resultados. Así, se han publicado valores de n bastantes pequeños; así Bhattacharya y col.³⁴ dan valores de n próximos a 1 y Liu y col.³⁵ también obtienen un valor análogo, ambos para transiciones a la mesofase nemática de poliésteres aromáticos termotrópicos de cadena principal. Price y Wendorff³³ dan valores de n alrededor de 2 para cristales líquidos de moléculas pequeñas en los estudios cinéticos de las transiciones del fundido isotrópico a las mesofases. Análogamente, Magill y Ciora³⁶ encontraron $n = 2$ para la cristalización líquida de polifosfacenos. Existen igualmente datos bibliográficos similares al valor $n=3$ obtenido en el presente estudio cinético de esta transición para el P7MB. Así, Pracella y col.³⁷ han publicado un valor de $n = 3$ para un poliacrilato termotrópico de cadena lateral, y Jonsson y col.^{38,39} hallaron un valor entre 2.5 y 3.0 para poliésteres termotrópicos de cadena principal, siendo la transición estudiada, en ambos casos, fundido isotrópico-

mesofase esméctica.

Tabla 3.2

Parámetros de la ecuación de Avrami para la transformación del fundido isotrópico a la mesofase 2D en el P7MB. ($T_i = 438$ K)

T_c (K)	ΔT (K)	n	$\tau_{0.5}$ (min)	$10^5 k$ (min ⁻³)
420	18	3.42	1.7	14000
421	17	3.17	2.2	6900
422	16	2.93	2.9	2900
423	15	2.74	4.1	980
424	14	2.75	5.7	380
425	13	2.76	8.8	100
427	11	3.25	22.4	6

$$\bar{n} = 3.00 \pm 0.27$$

La velocidad global del proceso de cristalización líquida puede analizarse a partir de la constante de velocidad k de Avrami, o bien, por medio del inverso del tiempo necesario para alcanzar un determinado grado de transformación, por ejemplo, el 50%, $(\tau_{0.5})^{-1}$. Como la constante específica de velocidad k se encuentra directamente relacionada con el tiempo $(\tau_{0.5})^{-1}$, mediante la ecuación de Avrami, resulta equivalente utilizar cualquiera de los dos. Así, los valores de k para cada temperatura de cristalización (Tabla 3.2) se determinaron tomando un valor promedio de $n \approx 3$, con lo cual se expresan como min⁻³, y una conversión fraccionaria de 0.5. La constante de velocidad k aumenta apreciablemente con pequeños incrementos en el subenfriamiento, o lo que es lo mismo, la velocidad del proceso aumenta de forma considerable al disminuir la temperatura de cristalización. Es decir, la dependencia de k con la temperatura es extremadamente grande y negativa, aumentando dos órdenes de magnitud en un intervalo de temperaturas de sólo 5K. Esta sensibilidad tan acusada a la temperatura sugiere que el proceso de cristalización

está controlado por la nucleación.

Por otro lado, los valores de subenfriamiento para inducir la cristalización líquida son relativamente pequeños (11-18 K). Este hecho, unido a la gran sensibilidad de la velocidad con el subenfriamiento, indica que se deben superar fuerzas pequeñas para la transformación del fundido isótropo a la mesofase 2D en este polímero. Por tanto, se puede concluir que la cristalización líquida se caracteriza por una velocidad de transformación muy alta a subenfriamientos muy pequeños.

El coeficiente de temperatura de la cristalización líquida se puede analizar por medio de la velocidad total del proceso, expresada en función del inverso del tiempo necesario para alcanzar el 50% de transformación. Para ello, los valores de $\ln(\tau_{0.5})^{-1} + E_D/RT$ se representan, según la ecuación [3.28], frente a los parámetros de subenfriamiento,

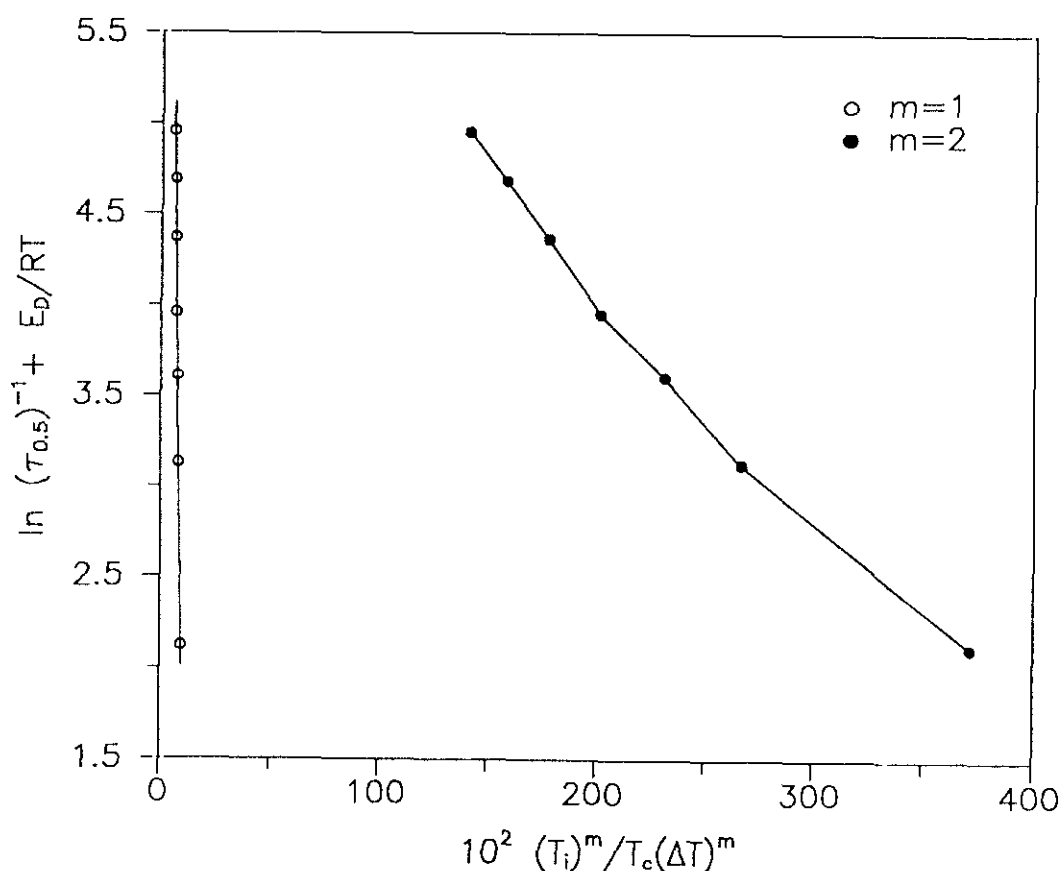


Fig. 3.5. Representación de $\ln(\tau_{0.5})^{-1} + E_D/RT$ frente a $(T_i)^m/T_c(\Delta T)^m$ para la transformación fundido isótropo-mesofase 2D en el P7MB.

$(T_i)^m/T_c(\Delta T)^m$, como se muestra en la Fig. 3.5. El término de transporte se ha determinado utilizando la expresión derivada de la teoría del volumen libre, ecuación [3.30], y adoptando los valores $B = 754$ K (encontrado en la bibliografía para diversos polímeros), y $C_2 = 30$ K. Las temperaturas de transición vítrea y de isotropización que se han de incluir en los cálculos, son $T_g = 313$ K y $T_i = 438$ K, como se ha visto en el capítulo anterior.

La representación del logaritmo neperiano de la velocidad más el término de transporte, frente al parámetro $T_i/T_c\Delta T$, presenta un comportamiento más lineal que cuando se representa aquella magnitud frente a $(T_i)^2/T_c(\Delta T)^2$, lo cual indica que el modelo de núcleo es predominantemente bidimensional. La pendiente de la recta de la Fig. 3.5 permite obtener el valor del coeficiente de temperatura, $K = 81$ K. Este valor es del mismo orden que el encontrado para la misma transformación en otros polímeros termotrópicos^{38,39}, pero es considerablemente menor que los valores publicados para la cristalización de polímeros convencionales^{4,21,24,40,41}. El valor de K , más pequeño para la cristalización líquida que para la tridimensional, indica que la energía libre interfacial de los dominios de la mesofase es mucho menor que la de los cristalitos, considerando también el hecho de que la entalpía de isotropización es siempre menor que la de fusión. Este resultado puede explicar el comportamiento experimental observado, en el que la cristalización líquida procede con una alta velocidad de transformación a subenfriamiento muy pequeños, mientras que la cristalización necesita subenfriamiento muy grandes.

Una vez estimado el coeficiente de temperatura, K , de la pendiente de la recta en la representación de la expresión [3.28], es posible determinar el producto de las energías interfaciales lateral y basal, $\sigma_u \cdot \sigma_e$. Para ello, la expresión de K , ecuación [3.23], debe ser reescrita de tal forma que las energías interfaciales puedan obtenerse realmente en unidades de energía/superficie, cumpliéndose la siguiente igualdad^{24,42}:

$$K = \frac{4 b_o \sigma_u \sigma_e}{k_B \Delta H_t^\circ} \quad [3.33]$$

en donde b_o es la anchura del frente de crecimiento, k_B es la constante del Boltzman y ΔH_t° es el calor de transición de la fase formada.

Los cálculos se han llevado a cabo empleando como valor de b_o el espaciado correspondiente a la disposición lateral dentro de las capas esmécticas, 0.43 nm; y como valor de la entalpía de isotropización, $\Delta H_i^\circ = 20 \text{ J/cm}^3$. El producto de las energías libres interfaciales obtenido es $\sigma_u \cdot \sigma_e = 13 \text{ erg}^2/\text{cm}^4$.

Con el fin de determinar independientemente los valores de ambas energías interfaciales, Hoffman²⁴ ha establecido que la energía interfacial lateral se puede hallar mediante la siguiente expresión:

$$\sigma_u = 0.1 \Delta H_i^\circ (a_o b_o)^{1/2} \approx 0.1 \Delta H_i^\circ b_o \quad [3.34]$$

El valor de σ_u que resulta de aplicar esta ecuación es 0.85 erg/cm^2 , de forma que al sustituirlo en el producto de energías se obtiene un valor de $\sigma_e = 15 \text{ erg/cm}^2$, que es inferior al publicado⁴³ para la cristalización en polímeros "normales" (polietileno ≈ 110 , poliamida 6 $\approx 118 \text{ erg/cm}^2$).

El parámetro σ_e en polímeros semicristalinos está relacionado con la facilidad de plegamiento de las cadenas polímeras, es decir con el trabajo necesario para formar un pliegue y reentrar en el cristal. Pero en la fase de cristal líquido no se originan estos pliegues, sino que las cadenas emergen de una capa esméctica, formando como *ramilletes*, para compartirse simultáneamente con otras capas esmécticas, y por tanto, la distorsión de la región interfacial es menor que la provocada por la formación de un pliegue en cristales convencionales. Todo este razonamiento permite explicar el valor de σ_e , más bajo para el cristal líquido comparado con el cristal tridimensional, ya que el trabajo para adoptar la disposición mencionada en la fase esméctica es considerablemente menor que el necesario para la formación de pliegues, característicos de cristales tridimensionales.

3.5.1.2. Transformación desde la mesofase a la fase cristalina tridimensional 3D

Es de destacar que la fase cristalina del P7MB se forma a partir de la mesofase, ya que cuando se transfiere el fundido isótopo hasta una determinada temperatura de

cristalización, se transforma rápidamente en cristal líquido, incluso a las máximas velocidades de enfriamiento utilizadas. La mesofase evoluciona posteriormente con el tiempo hasta la formación del cristal tridimensional.

La representación de la extensión de la transformación frente al tiempo se muestra

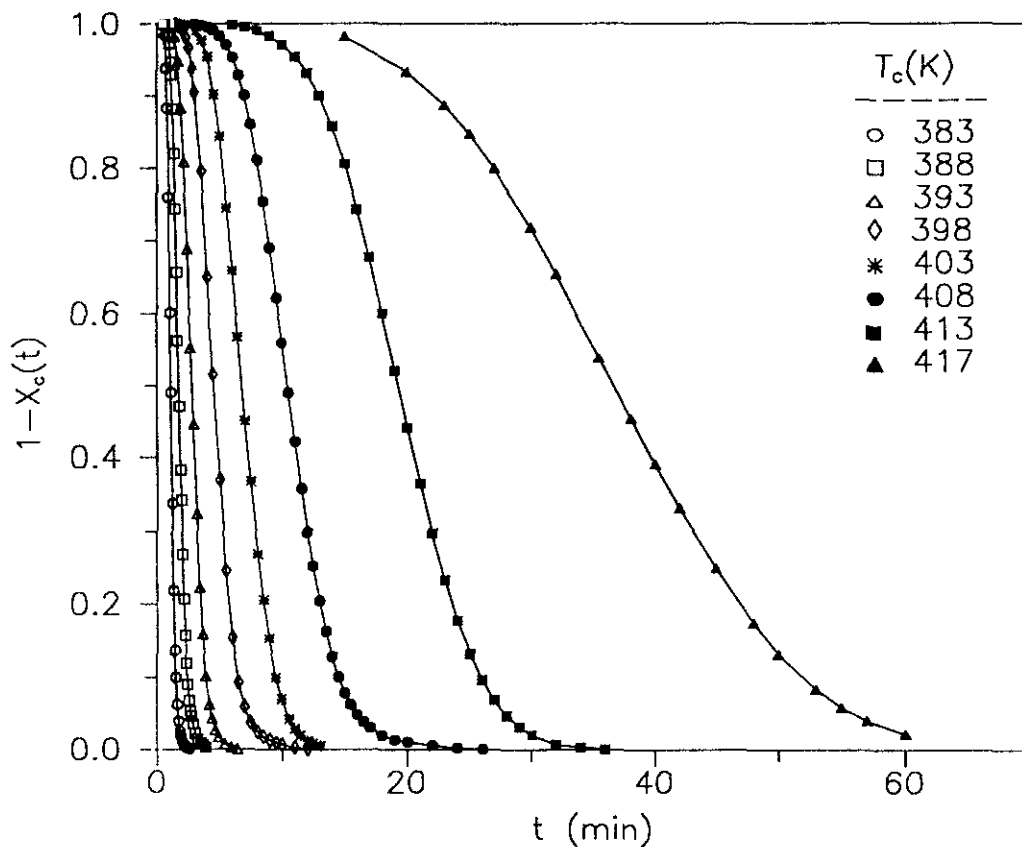


Fig. 3.6. Extensión de la transformación frente al tiempo para la transición mesofase-fase cristalina 3D del P7MB.

en la Fig. 3.6. En todos los casos se obtuvieron isothermas sigmoidales, con períodos de inducción que aumentan con la temperatura de cristalización y las demás características, ya mencionadas anteriormente, similares a las descritas para un gran número de polímeros. Por otro lado, la representación de la extensión de la transformación frente al logaritmo del tiempo, (Fig. 3.7), muestra que las isothermas son superponibles por desplazamiento en el eje de tiempos, lo que indica que los mecanismos de nucleación y crecimiento que controlan la cristalización en este polímero no varían en el intervalo de

temperaturas estudiado.

Los datos de las isotermas se interpretan a partir de la teoría de Avrami. Para ello se representó, según la ecuación [3.3], el valor del $\ln[-\ln(1-X_c(t))]$ frente al logaritmo del

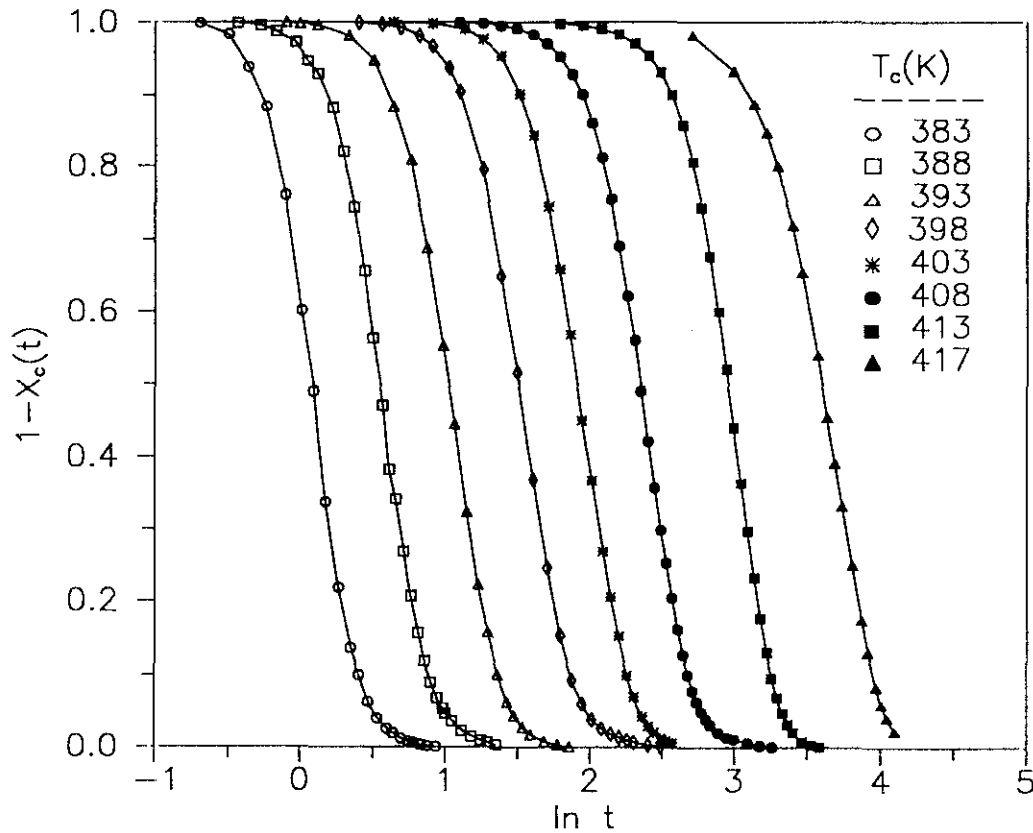


Fig. 3.7. Extensión de la transformación frente al logaritmo del tiempo para la transición mesofase-fase cristalina 3D del P7MB.

tiempo, para las distintas temperaturas de cristalización (Fig. 3.8). Los datos experimentales presentan un comportamiento lineal para una parte significativa de la transformación, pudiendo obtenerse, de las pendientes de estas rectas, los valores del exponente n para cada temperatura (Tabla 3.3). En esta tabla puede apreciarse que el parámetro cinético n permanece prácticamente constante en el intervalo de temperaturas investigado, tomando un valor medio de 4.13 ± 0.28 . Este alto valor permite sugerir que la transformación tiene lugar por nucleación homogénea y crecimiento lineal tridimensional.

En la bibliografía se han publicado valores de n entre 3 y 4 para poliésteres temotrópicos^{35,44,45} de cadena principal con decametileno como espaciador flexible, y $n = 4$ para cristales líquidos de moléculas pequeñas^{33,46,47}. Sin embargo se ha determinado también $n = 2$ para algunos cristales líquidos polímeros^{36,45,48}.

La diferencia encontrada entre los valores de n , para la cristalización tridimensional y la cristalización líquida del P7MB, implica una diferencia en la geometría de crecimiento de las nuevas fases durante las dos transiciones. De tal forma que el hecho de que la cristalización líquida presente un valor de n inferior es consecuente y lógico con la ausencia de orden en una dimensión de la fase cristal líquido respecto a la fase cristalina tridimensional.

Tabla 3.3

Parámetros de la ecuación de Avrami para la transformación de la mesofase a la fase cristalina 3D en el P7MB. ($T_{CR \rightarrow CL} = 453$ K)

T_c (K)	ΔT (K)	n	$\tau_{0.5}$ (min)	$10^7 k$ (min ⁻¹)
383	70	4.55	1.1	4600000
388	65	4.18	1.8	690000
393	60	4.08	2.8	110000
398	55	4.03	4.6	15000
403	50	4.07	6.9	3000
408	45	4.13	10.6	540
413	40	4.40	19.5	48
417	36	3.60	37.0	4

$$\bar{n} = 4.13 \pm 0.28$$

La constante específica de velocidad k permite caracterizar la velocidad global del proceso de cristalización. La determinación de los valores de esta constante para cada

temperatura (Tabla 3.3) se realizó mediante la ecuación de Avrami, una vez conocido el tiempo para alcanzar el 50% de conversión y tomando un valor promedio de $n=4$. La constante de velocidad k aumenta un orden de magnitud al disminuir 5K la temperatura de cristalización. Esta dependencia negativa de la velocidad con la temperatura es menos acusada que para la transformación desde el fundido a la mesofase 2D, en la que dicha k variaba dos órdenes de magnitud en el mismo intervalo de temperatura. Por tanto, podemos concluir que la cristalización tridimensional es menos sensible a la temperatura que la cristalización líquida, necesitando mayores diferencias de temperatura para producir la misma variación en la velocidad.

Por otra parte, la cristalización desde la mesofase se desarrolla a velocidades observables, a temperaturas bastante por debajo de la de "fusión"; es decir, que se requieren subenfriamientos altos (ΔT del orden 35-70 K) comparados con los necesarios para la cristalización líquida (11-18 K). La razón de este comportamiento puede relacionarse con la alta energía libre interfacial asociada con el plano basal de los cristalitos. El subenfriamiento mayor y la velocidad de cristalización más lenta sugieren que la cristalización 3D es un proceso más difícil que la cristalización líquida.

El análisis del coeficiente de temperatura de la cristalización se realizó en función de la velocidad global del proceso, de acuerdo con la ecuación [3.28]. En la Fig.3.9 se muestra la representación de $\ln (\tau_{0.5})^{-1} + E_D/RT$ frente a los parámetros del subenfriamiento deducidos a partir de $(T_{CR \rightarrow CL})^m/T_c(\Delta T)^m$ (para $m = 1$ y $m = 2$). El término de transporte se ha calculado mediante la expresión [3.30], tomando como valores de $B = 754$ K y $C_2 = 30$ K, siendo el valor de la transición vítrea $T_g = 313$ K. La temperatura para la transformación cristal-cristal líquido, que ha de incluirse en los cálculos, no puede determinarse experimentalmente al exhibir el P7MB un comportamiento monotrópico, es decir el cristal pasa directamente al fundido isótropo. Sin embargo, su valor puede estimarse a partir de los diagramas de fase (ΔF vs T) tomando el punto de corte de las líneas correspondientes al CR y al CL, que es $T_{CR \rightarrow CL} = 453$ K. (Capítulo 2). Hay que resaltar que en estos diagramas se han representado temperaturas experimentales, por lo que este valor T_{CR-CL} no corresponde al de equilibrio termodinámico, que es el que debiera incluirse en estos cálculos.

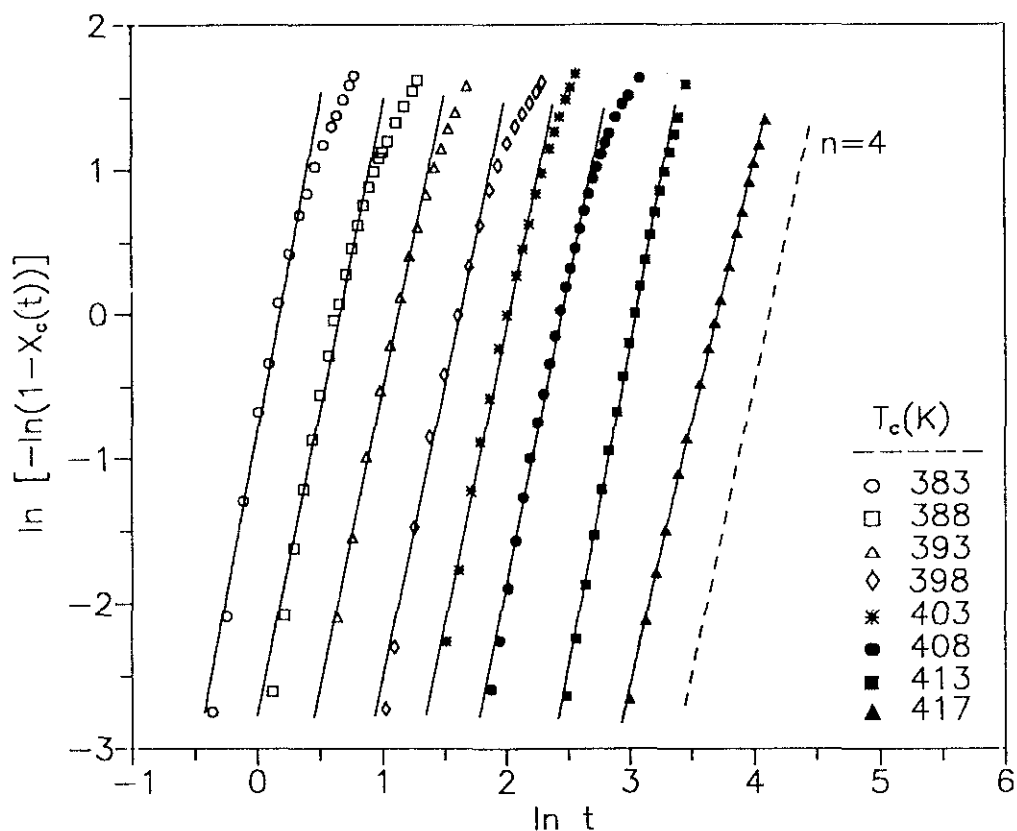


Fig. 3.8. Representación de Avrami para la transformación mesofase-fase cristalina 3D en el P7MB.

En la Fig. 3.9 se observa que se obtiene una línea recta cuando $m = 1$, que corresponde a una nucleación bidimensional. El ajuste por mínimos cuadrados de esta recta permite obtener, a partir de la pendiente, el valor del coeficiente de temperatura $K \approx 391$ K. Este valor de K para la cristalización desde la mesofase es similar a los publicados para la cristalización de polímeros convencionales^{21,40,41}, mientras que el valor para la cristalización líquida (81 K) es sensiblemente inferior al obtenido para la cristalización 3D. La contribución más importante a esta diferencia en los valores de K debe ser un cambio en la morfología de la superficie en crecimiento, y consecuentemente, un cambio en la energía libre interfacial basal.

El producto de las energías interfaciales se puede determinar aplicando la ecuación [3.33], en donde el valor del espaciado reseñado en el capítulo 2, $b_o \equiv 0.43$ nm, corresponde a la disposición lateral dentro de las capas esmécticas (ya que no se ha descrito la estructura cristalina de este polímero) y la entalpía de la transición cristal-cristal

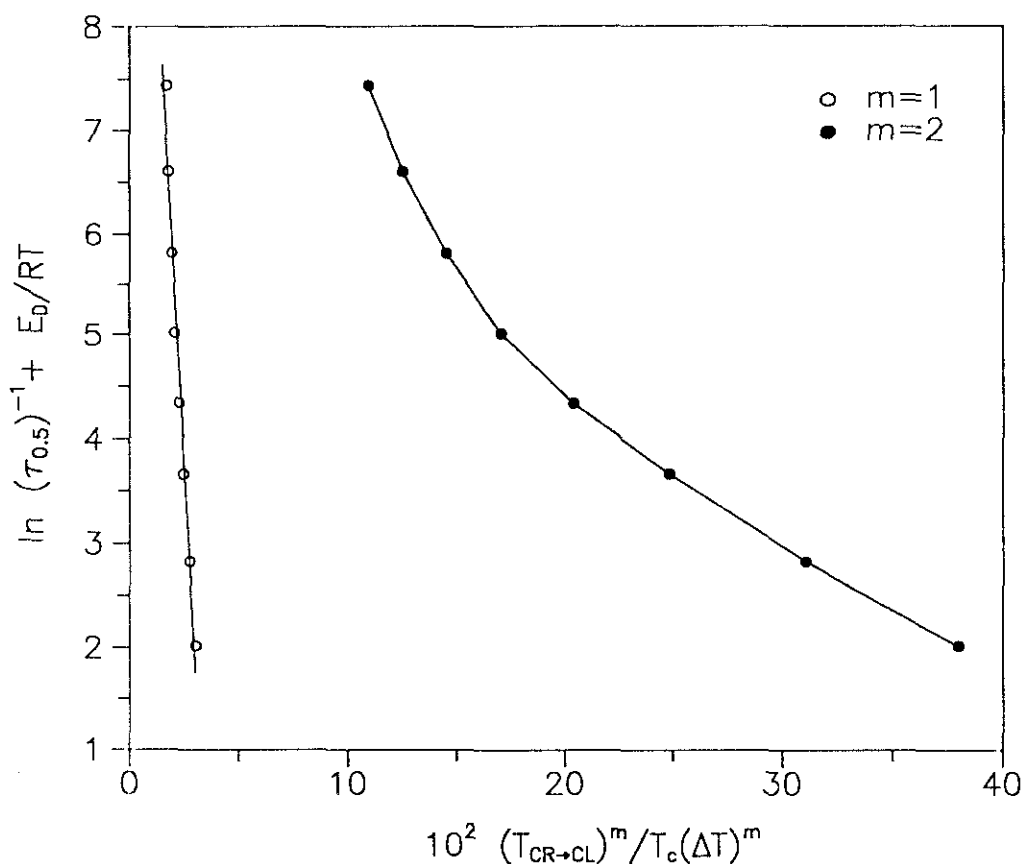


Fig. 3.9. Representación de $\ln(\tau_{0.5})^{-1} + E_D/RT$ frente a $T_{CR \rightarrow CL}^m / T_c (\Delta T)^m$ para la transformación mesofase-fase cristalina 3D en el P7MB.

líquido tiene un valor de 46 J/cm^3 . Con estos datos resulta un valor del producto $\sigma_e \cdot \sigma_u$ de $145 \text{ erg}^2/\text{cm}^4$. Este valor es superior al estimado para la transformación fundido isótropo a mesofase ($13 \text{ erg}^2/\text{m}^4$).

Los valores independientes de estas energías interfaciales se determinan asignando a la energía interfacial lateral el valor dado por la ecuación [3.34], y calculando, a partir del producto $\sigma_e \cdot \sigma_u$, el valor de la energía interfacial basal; de esta forma resulta $\sigma_u = 2 \text{ erg/cm}^2$ y $\sigma_e = 73 \text{ erg/cm}^2$. Este valor de la energía interfacial basal, σ_e , es del mismo orden que los obtenidos para la cristalización de polímeros convencionales^{41,43} siendo, sin embargo, muy superior al valor encontrado para la cristalización líquida del P7MB (15 erg/cm^2). Esta diferencia de valores entre la cristalización 3D y la cristalización líquida del P7MB está de acuerdo con el hecho, ya mencionado con anterioridad, de que en la cadena se han de formar pliegues para su reentrada en el cristalito 3D, lo cual supone un trabajo y una distorsión de la interfase mayores y, por tanto, un valor más alto de σ_e que en el cristal líquido, en el cual la cadena no forma pliegues.

Los resultados expuestos indican que el comportamiento cinético de la cristalización del polímero desde la mesofase no es sustancialmente diferente al de la cristalización desde el fundido isótropo, aunque las dos fases iniciales son diferentes en su estructura molecular (parcialmente ordenada en la mesofase y totalmente desordenada en el fundido isótropo).

3.5.2. POLI (p,p' -BIBENZOATO DE OXIBIS(TRIMETILENO))

3.5.2.1. Transformación desde el fundido isótropo a la mesofase 2D

Las representaciones de la extensión de la transformación frente al tiempo y al

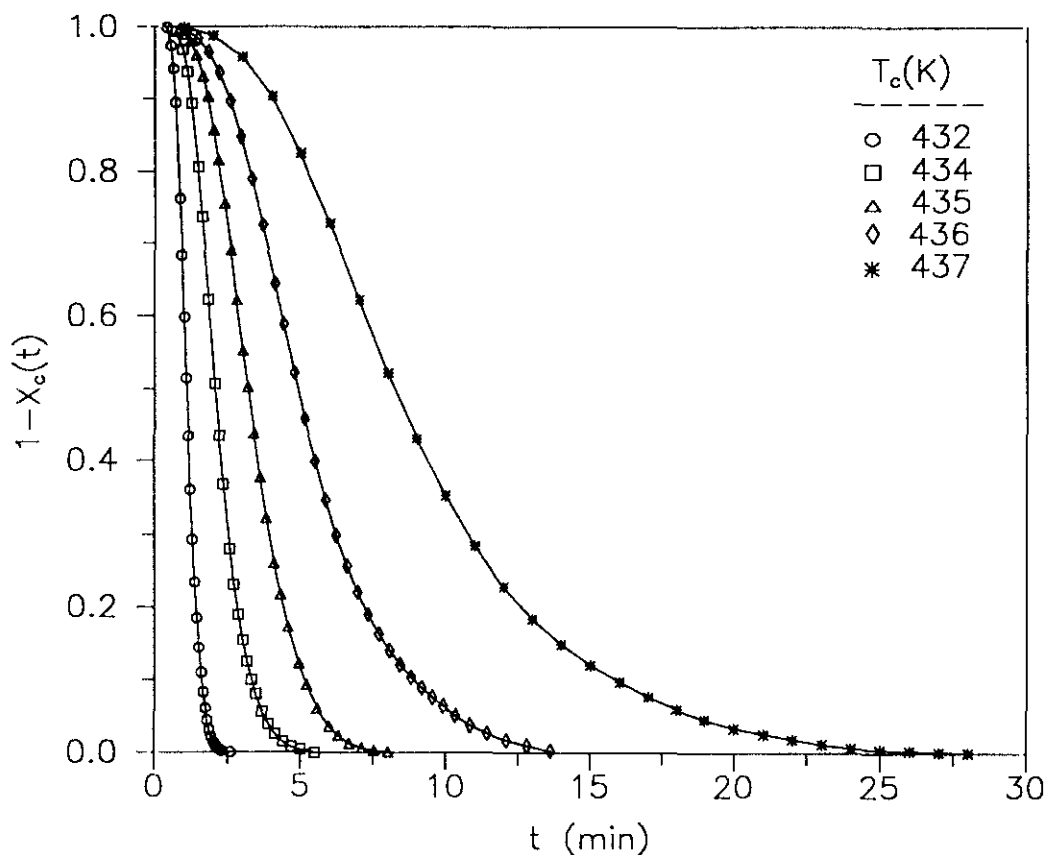


Fig.3.10. Extensión de la transformación frente al tiempo para la transición fundido isótropo-mesofase 2D del PDTMB.

logaritmo del tiempo se muestran en las Figs. 3.10 y 3.11, respectivamente. Las isothermas sigmoidales presentan las características típicas de los polímeros, es decir, son

continuas, superponibles por desplazamiento en el eje de los tiempos y con períodos de inducción que aumentan con la temperatura de cristalización.

El proceso isoterma de cristalización líquida desde el fundido isotrópico está compuesto de nucleación y crecimiento de la nueva fase y puede ser descrito por la ecuación de Avrami [3.3]. Las representaciones clásicas de Avrami para esta

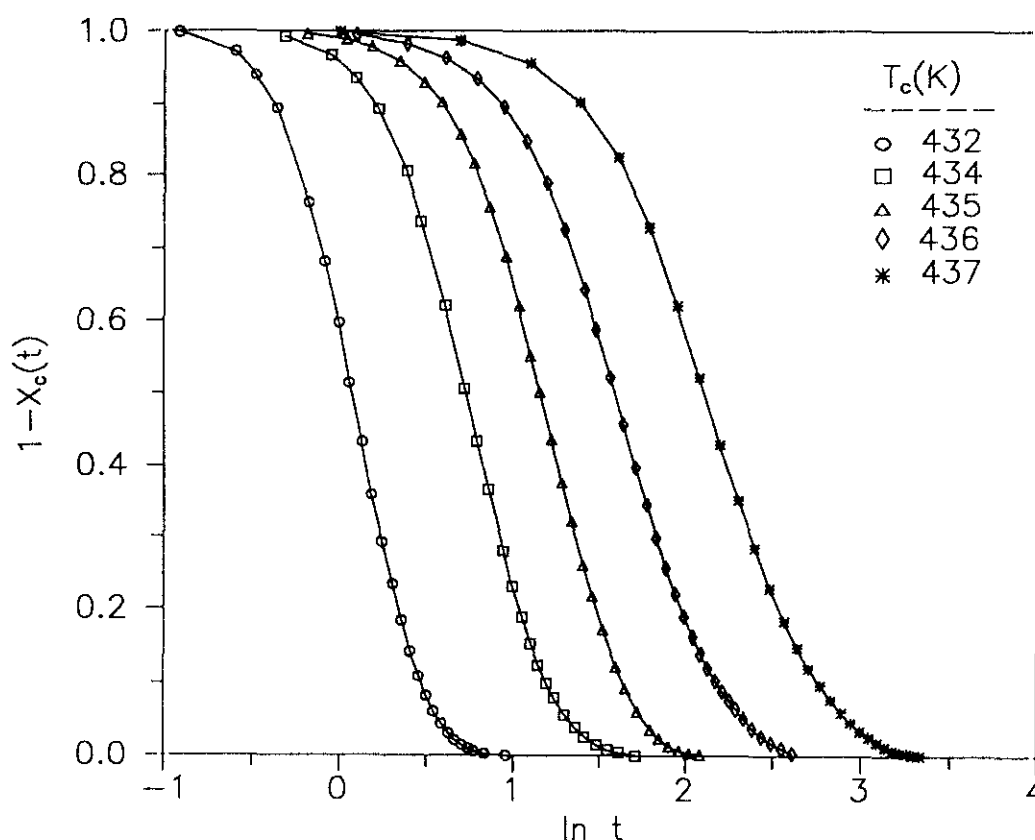


Fig. 3.11. Extensión de la transformación frente al $\ln t$ para la transición fundido isotrópico-mesofase 2D del PDTMB.

transformación obtenidas a partir de los datos de DSC se muestran en la Fig. 3.12, de tal modo que, mediante ajuste por mínimos cuadrados de los datos correspondientes a la parte lineal de cada curva, se determina un valor medio del exponente $n = 3.04 \pm 0.55$ (Tabla 3.4). Este valor es similar al encontrado para la misma transformación en el P7MB indicando que, en ambos polímeros, la formación de la mesofase esméctica tiene lugar por nucleación homogénea, acompañada de un crecimiento lineal bidimensional.

La constante específica de velocidad k constituye una medida de la velocidad global

del proceso y su valor (Tabla 3.4), para cada temperatura, se determinó por medio de la ecuación de Avrami, considerando un valor promedio de $n = 3$ y una conversión de 0.5. La dependencia de k con la temperatura es grande y negativa, al igual que para la misma transformación en el P7MB, aumentando dos órdenes de magnitud en un intervalo de 4K. Asimismo, los subenfriamientos requeridos en este proceso son pequeños, del orden de 9-14 K. Por tanto, el paso a cristal líquido se caracteriza, en ambos polímeros, por una velocidad de transformación muy alta para subenfriamientos muy pequeños; sin embargo, los valores de la constante de velocidad, en igualdad de subenfriamiento, indican, que la velocidad del proceso es mayor en el PDTMB.

La velocidad global puede analizarse también a partir del inverso del tiempo

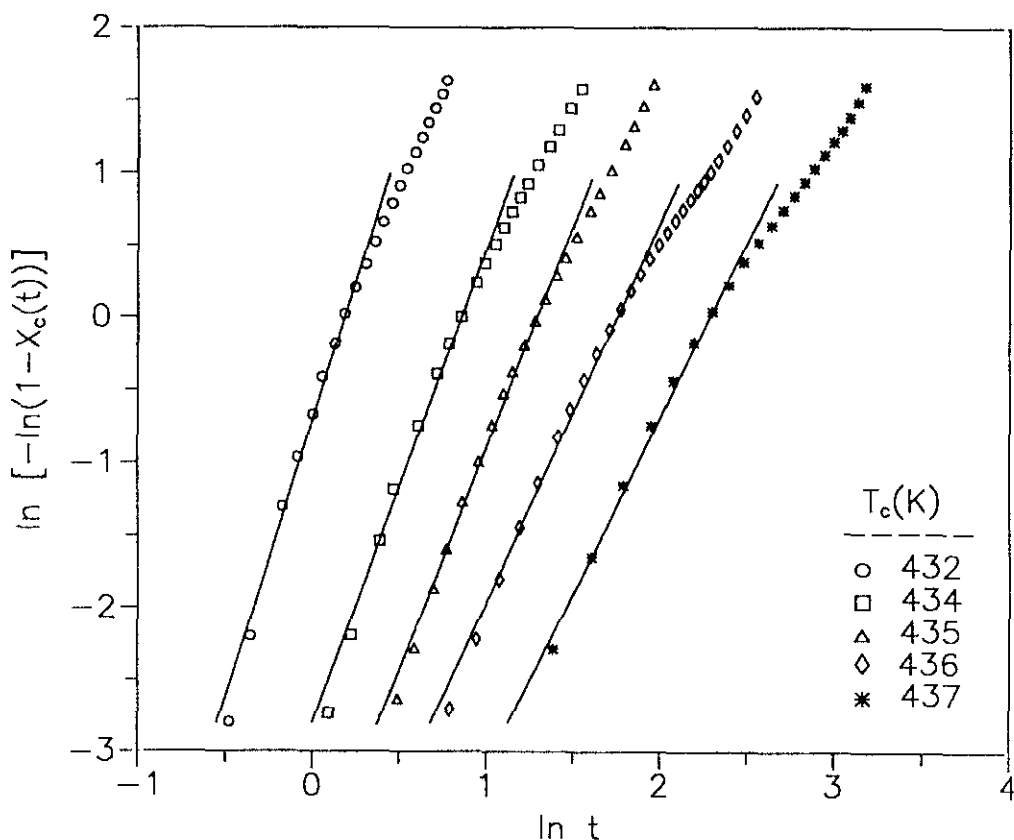


Fig. 3.12. Representación de la ecuación de Avrami para la transformación fundido isotrópico-mesofase 2D en el PDTMB.

necesario para alcanzar un determinado grado de transformación, por ejemplo el 50%. De este modo, la velocidad expresada como $(\tau_{0.5})^{-1}$, se representa frente a la temperatura de

cristalización (Fig.3.13) para las transformaciones de los dos poliésteres, P7MB y PDTMB, con el fin de comparar sus comportamientos. Se observa que la variación de la velocidad con la temperatura es similar para la transformación en la mesofase esméctica de los dos polímeros, y más acusada que para la transformación en la fase cristalina del P7MB. Es decir, pequeños cambios en la temperatura originan una gran variación en la velocidad de cristalización líquida, mientras que se necesitan mayores diferencias de temperatura para producir el mismo cambio en la velocidad de cristalización 3D. Por lo tanto, se puede concluir que la velocidad de cristalización líquida es más sensible a la temperatura, como ya se había mencionado con anterioridad al comparar las transformaciones del P7MB.

Tabla 3.4

Parámetros de la ecuación de Avrami para la transformación del fundido isotrópico a la mesofase 2D en el PDTMB. ($T_i = 446$ K).

T_c (K)	ΔT (K)	n	$\tau_{0.5}$ (min)	$10^3 k$ (min ⁻¹)
432	14	3.82	1.1	530
434	12	3.27	2.1	75
435	11	3.07	3.2	21
436	10	2.62	5.0	5.6
437	9	2.42	8.4	1.1

$$\bar{n} = 3.04 \pm 0.55$$

El coeficiente de temperatura de la velocidad total del proceso se determinó utilizando la teoría de nucleación clásica, según la cual, ecuación [3.28], los valores de $\ln(\tau_{0.5})^{-1} + E_D/RT$ se representan frente a los parámetros del subenfriamiento $(T_i)^m/T_c(\Delta T)^m$, como se muestra en la Fig. 3.14. La temperatura de isotropización, T_i , tiene un valor de 446 K y el término de transporte se ha calculado mediante la expresión [3.30], considerando los valores de B y C_2 descritos anteriormente, y como temperatura de transición vítrea 290 K (ver capítulo 2).

La Fig.3.14 permite deducir que el modelo de nucleación es bidimensional, puesto

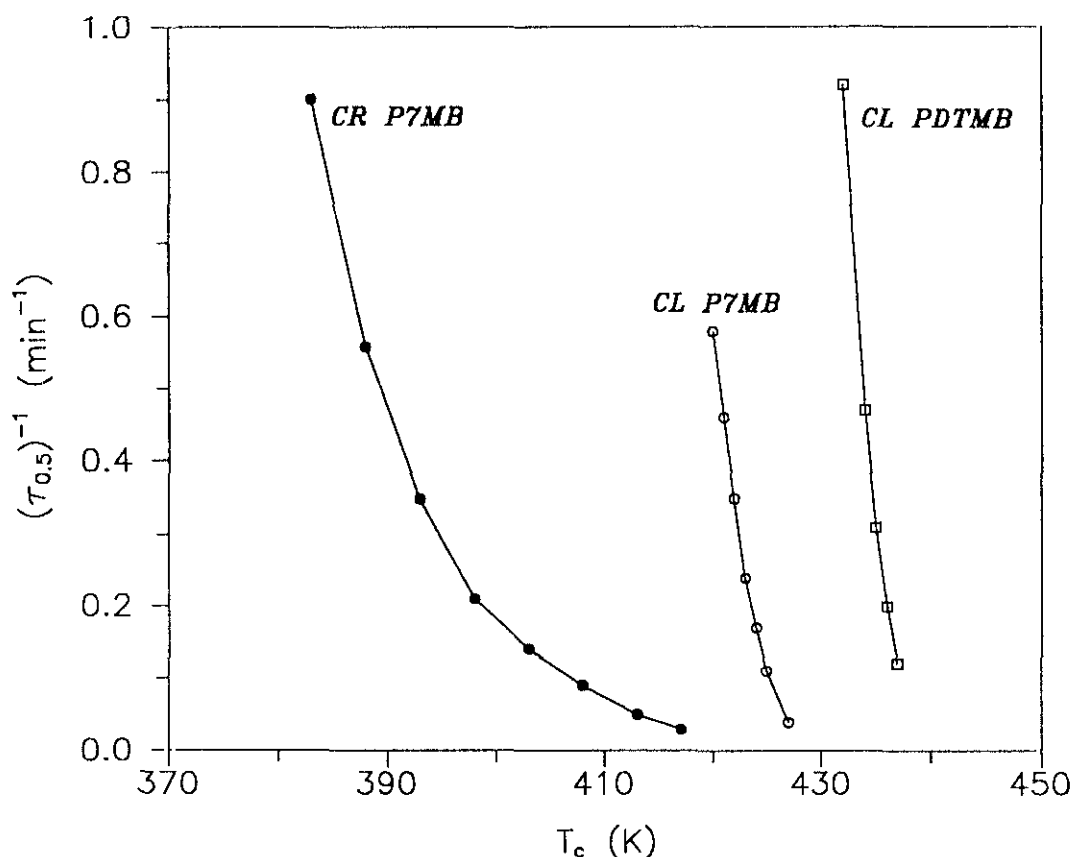


Fig. 3.13. Velocidad global del proceso, $(\tau_{0.5})^{-1}$, frente a la temperatura de cristalización, para las diversas transformaciones del P7MB y PDTMB.

que se obtiene una línea recta para el exponente $m = 1$, cuya pendiente da el valor del coeficiente de temperatura, $K = 77$ K. Este valor es similar al encontrado para la misma transformación en el P7MB, y es muy inferior a los valores publicados para la cristalización de polímeros convencionales^{4,21,24,40,41}, los cuales son semejantes al de la cristalización desde la mesofase en el P7MB. Este hecho es indicativo de que la energía libre interfacial basal de la mesofase es inferior a la de los cristalitas tridimensionales.

El producto de las energías interfaciales se determina mediante la expresión [3.33], considerando los valores de $b_o = 0.43$ nm para el espaciado correspondiente a la disposición lateral dentro de las capas esmécticas y $\Delta H_i = 21$ J/cm³ para la entalpía de isotropización; resultando un valor de $\sigma_e \cdot \sigma_u$ de 9 erg²/cm⁴. Este valor es inferior al estimado para la misma transformación en el P7MB.

La energía interfacial lateral se determinó mediante la expresión [3.34], resultando un valor de $\sigma_u = 0.91$ erg/cm²; una vez conocido éste, a partir del producto $\sigma_e \cdot \sigma_u$, se

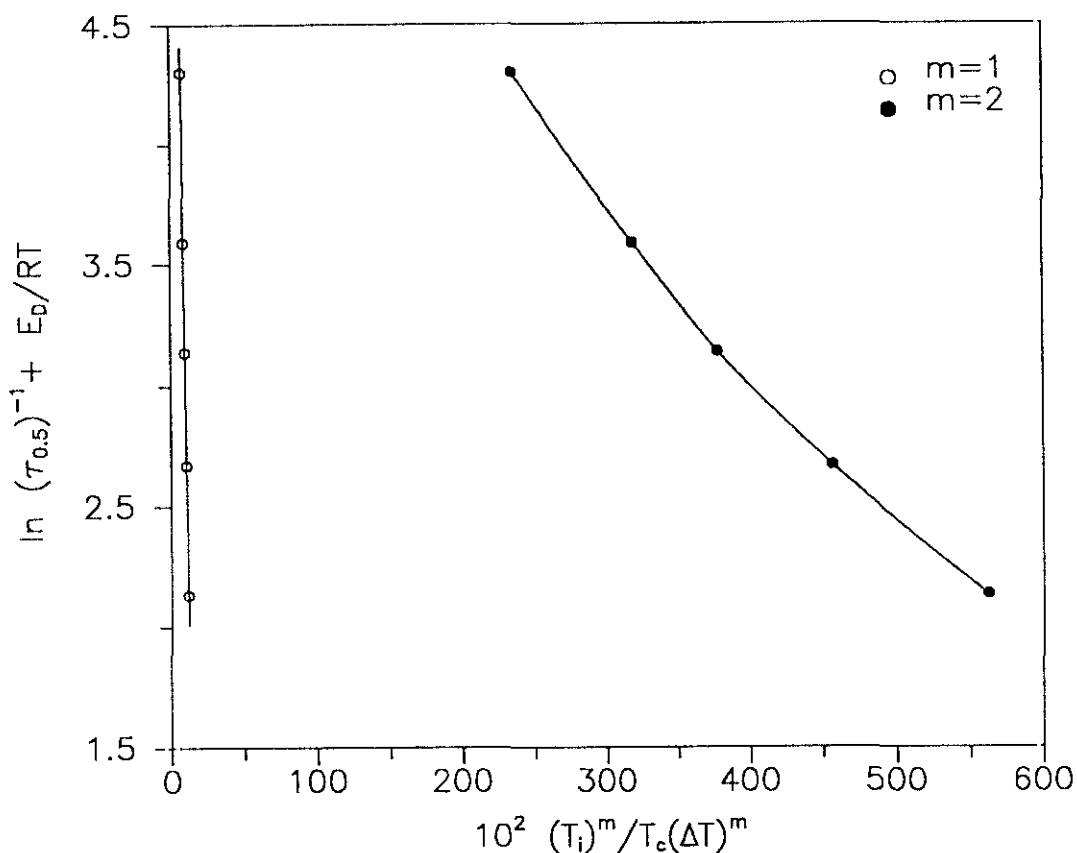


Fig. 3.14. Representación de $\ln(\tau_{0.5})^{-1} + E_D/RT$ frente a $(T_i)^m/T_c(\Delta T)^m$ para la transformación fundido isotropo-mesofase 2D en el PDTMB.

determina el valor de la energía interfacial basal, $\sigma_e = 10 \text{ erg/cm}^2$. Al igual que sucede con otros parámetros, el valor de la energía interfacial basal es algo inferior al hallado para la misma transformación en el P7MB. Ambos valores se encuentran alejados de los comúnmente encontrados para cristales 3D convencionales, como ya se ha comentado para el caso del P7MB.

En conclusión, el comportamiento cinético de los polímeros estudiados, P7MB y PDTMB, para la transformación desde el fundido a la mesofase esméctica, es bastante análogo. Ambos tienen un valor del exponente de Avrami n igual a 3 y las curvas de velocidad en función de la temperatura de cristalización son semejantes. Por otra parte, el coeficiente de temperatura al igual que sus energías libres interfaciales son del mismo orden de magnitud, si bien presentan valores más bajos en el caso del PDTMB, lo que se refleja en mayores velocidades de transformación para los mismos subenfriamientos. Por otra parte, los parámetros termodinámicos de isotropización de ambos polímeros, estudiados en el capítulo 2, son muy similares, lo que permite concluir que la presencia

del grupo éter en el espaciador del PDTMB no tiene una influencia muy marcada sobre las características de la mesofase. Por el contrario, el átomo de oxígeno tiene gran influencia sobre la capacidad de transformación de la mesofase al cristal tridimensional, muy inhibida en el PDTMB, seguramente como consecuencia de la mayor versatilidad conformacional debida a la presencia del grupo éter.

3

REFERENCIAS

- 1.- L. Mandelkern, *Farad. Dis. Chem. Soc.*, **68**, 310 (1979).
- 2.- A. Keller, *Disc. Far. Soc.*, **25**, 114 (1958).
- 3.- P.J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2857 (1962).
- 4.- L. Mandelkern, *"Crystallization of Polymers"*, Mc. Graw-Hill, New York (1964).
- 5.- J.D. Hoffman, J.J. Weeks, W.M. Murphey, *J. Res. Natl. Bur. Std.*, **63A**, 67 (1959).
- 6.- D. Jadraque, J.G. Fatou, *An. Quim.*, **73**, 639 (1977).
- 7.- J. Tinas, J.G. Fatou, *An. Quim.*, **76**, 3 (1980).
- 8.- F. Von Göler, G. Sachs, *Z. Physik*, **77**, 281 (1932).
- 9.- W.A. Johson, R.T. Mehl, *Trans. Am. Inst. Minig. Met. Engrs.*, **135**, 416 (1939).
- 10.- M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, (a) **7**, 1103 (1939), (b) **8**, 212 (1940); (c) **9**, 177 (1941).
- 11.- R.U. Evans, *Trans. Faraday Soc.*, **41**, 365 (1945).
- 12.- L.A. Wood, N. Bekkedahl, *J. Appl. Phys.*, **17**, 362 (1946).
- 13.- D. Turnbull, J.C. Fisher, *J. Chem. Phys.*, **17**, 71 (1949).
- 14.- J.W. Gibbs, *"Collected Works"*, Vol.1, Longmans, Green and Co., Inc., New York (1931).
- 15.- L. Mandelkern, J.G. Fatou, C. Howard, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3386 (1964).
- 16.- P.J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **17**, 223 (1949).
- 17.- P.J. Flory, A. Vrij, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3548 (1963).
- 18.- L. Mandelkern, J.G. Fatou, C. Howard, *J. Phys. Chem.*, **69**, 956 (1965).
- 19.- C. Devoy, L. Mandelkern, *J. Polym. Sci.*, A2, **7**, 1883 (1969).
- 20.- R. Alamo, J.G. Fatou, J. Guzmán, *Polymer*, **23**, 379 (1982).
- 21.- E. Pérez, J.G. Fatou, A. Bello, *Colloid & Polymer Sci.*, **262**, 913 (1984).
- 22.- C. Marco, J.G. Fatou, A. Bello, *Polymer*, **18**, 1100 (1977).
- 23.- C. Marco, J.G. Fatou, A. Bello, A. Blanco, *Polymer*, **20**, 1250 (1979).
- 24.- J.D. Hoffman, G.T. Davis, J.I. Lauritzen, en *"Treatise on Solid State Chemistry"*, Vol.3, Plenum Press, New York (1976).
- 25.- R.L. Miller, en *"Flow-induced Crystallization"*, Gordon and Breach Science Publishers Ltd., London (1979).
- 26.- T. Suzuki, A.J. Kovacs, *Polymer J.*, **1**, 82 (1970).
- 27.- M.L. Williams, R.F. Landel, J.D. Ferry, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3701 (1955).
- 28.- J.H. Magill, D.J. Plazek, *J. Chem. Phys.*, **46**, 3757 (1967).

- 29.- J. Boon, J. Challa, D.W. Van Krevelen, *J. Polym. Sci., A2*, **6**, 1791 (1968).
- 30.- M.H. Cohen, D.Turnbull, *J. Chem. Phys.*, **31**, 1164 (1959).
- 31.- C.G. Berry, T.G. Fox, *Adv. Polym. Sci.*, **5**, 261 (1968).
- 32.- G. Adam, J.H. Gibbs, *J. Chem. Phys.*, **43**, 139 (1965).
- 33.- F.P. Price, J. H. Wendorff, *J. Phys. Chem.*, (a) **75**, 2839, (1971); (b) **75**, 2849 (1971); (c) **76**, 276 (1972); (d) **76**, 2605 (1972); (e) **77**, 2342 (1973).
- 34.- S.K. Bhattacharya, A. Misra, R.S. Stein, R.W. Lenz, P.E. Hahn, *Polymer Bull.*, **16**, 465 (1986).
- 35.- X. Liu, S. Hu, L. Shi, M. Xu, Q. Zhou, X. Duan, *Polymer*, **30**, 273 (1989).
- 36.- R.J. Ciora, J.H. Magill, *Macromolecules*, (a) **23**, 2350 (1990); (b) **23**, 2359 (1990).
- 37.- M. Pracella, S. de Petris, V. Frosini, P.L. Magagnini, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **113**, 225 (1984).
- 38.- K. Engberg, H. Jonsson, A. Hult, U.W. Gedde, *Polym. Bull.*, **27**, 315 (1991).
- 39.- H. Jonsson, E. Wallgren, A. Hult, U.W. Gedde, *Macromolecules*, **23**, 1041 (1990).
- 40.- E. Pérez, A. Bello, J.G. Fatou, *Colloid & Polym. Sci.*, **262**, 605 (1984).
- 41.- C.C. González, *Tesis Doctoral*, Universidad Complutense de Madrid. (1985).
- 42.- S.G. Young, J.H. Magill, *Macromolecules*, **22**, 2549 (1989).
- 43.- J.D. Hoffman, L.J. Frolen, G.S. Ross, J.I. Lauritzen, Jr., *J. Res. Natl. Bur. Stand., A*, **79**, 671 (1975).
- 44.- J. Grebowicz, B. Wunderlich, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **21**, 141 (1983).
- 45.- M. Pracella, V. Frosini, G. Galli, E. Chiellini, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **113**, 201 (1984).
- 46.- P. Adamski, S. Klomczyk, *Sov. Phys. Crystallogr.*, **23**, 82 (1978).
- 47.- P. Adamski, R. Czyzewski, *Sov. Phys. Crystallogr.*, **23**, 725 (1978).
- 48.- S.W. Warner, M. Jaffe, *J. Crystal Growth*, **48**, 184 (1980).

4.1 INTRODUCCION

Las macromoléculas se caracterizan por su elevado y heterogéneo peso molecular, así como por la existencia de importantes fuerzas intermoleculares, factores que condicionan su comportamiento mecánico y mecanodinámico. Al someter a un material polímero a una fuerza externa, las deformaciones que ésta produce no son completamente locales, requiriendo un cierto tiempo para que el polímero responda a estas deformaciones externas, lo que origina el peculiar comportamiento viscoelástico de estos materiales. De este modo, los polímeros presentan un comportamiento mecánico enteramente dominado por su carácter viscoelástico. Los materiales viscoelásticos presentan propiedades intermedias entre los sólidos elásticos (ley de Hooke) y los líquidos viscosos (ley de Newton) de modo que, al aplicarles un esfuerzo, la deformación que experimentan no es instantánea sino que es función del tiempo.

Las propiedades mecánicas de los materiales polímeros dependen de su composición y estructura, así como del tiempo (o velocidad de aplicación de los esfuerzos)

y de la temperatura, entre otros factores. Al depender las propiedades mecánicas de las macromoléculas de la temperatura y del tiempo, los estudios sobre su comportamiento viscoelástico son de gran importancia desde el punto de vista tecnológico, para una adecuada aplicación de los materiales según las necesidades y condiciones de trabajo, ya que mediante el estudio de las propiedades viscoelásticas es posible relacionar propiedades mecánicas con estructura molecular. De este modo, el nuevo horizonte de aplicaciones abierto por los polímeros CL termotrópicos requiere el conocimiento y profundización de sus propiedades mecánicas y mecanodinámicas, así como de la influencia que tienen las distintas variables del proceso de deformación sobre su orientación.

Los polímeros presentan transiciones tanto de primer orden, asociada con las fases cristalina y cristal-líquido, como de segundo orden, presente en todo tipo de polímeros en mayor (polímeros amorfos y polímeros CL) o menor medida (polímeros semicristalinos). En ambos tipos de transiciones se producen discontinuidades muy acusadas en las propiedades mecánicas, lo que hace posible su detección y la determinación de su influencia, haciendo uso de técnicas adecuadas. Así, la transición vítrea o transición de segundo orden, corresponde a la temperatura a la cual existe posibilidad de que los segmentos de las cadenas puedan sufrir movimientos conjuntos localizados, dando lugar a cambios esenciales en la textura física de la muestra, que de un material vítreo y quebradizo se transforma en un material flexible, blando y de naturaleza gomosa, en el caso de los polímeros amorfos. En términos generales se puede decir que a temperaturas inferiores a la de transición vítrea los polímeros son rígidos y con un módulo alto, que disminuye, lo mismo que la resistencia a la deformación, cuando aumenta la temperatura.

Los estudios sobre PCL's, además de su importancia científica, tienen propósitos prácticos muy concretos. Mientras que el interés académico se ha enfocado principalmente en caracterizar estos sistemas y entender sus relaciones estructura-propiedades, el interés comercial se ha centrado en la idea de combinar las interesantes propiedades de la mesofase, estudiadas anteriormente para compuestos de bajo peso molecular, con el comportamiento específico de los polímeros. La anisotropía de la fase de cristal líquido ofrece la posibilidad de producir nuevos materiales de altas prestaciones,

exhibiendo propiedades excelentes debido a una apropiada disposición de las macromoléculas en la mesofase durante el procesado.

Las fechas clave en la historia de los polímeros cristales líquidos, desde la primera observación registrada de cristales líquidos en moléculas pequeñas hasta el descubrimiento de los polímeros liotrópicos de altas prestaciones y la comercialización de poliésteres termotrópicos, se resumen¹ en la Tabla 4.1. Asimismo, la Tabla 4.2 muestra las correspondientes estructuras químicas de los principales PCL's comercializados. De acuerdo con Calundann & Jaffe²¹, la base del principal interés industrial en los polímeros cristales líquidos de cadena principal, PCL's CP, proviene de su "excelente balance inherente de propiedades mecánicas y procesabilidad", lo que ha originado que un gran número de empresas se dediquen al desarrollo de PCL's CP (Tabla 4.3). De este modo, la creciente demanda de fibras y polímeros de módulo y resistencia altos han motivado un interés considerable en el tema de los polímeros cristales líquidos. Propiedades mecánicas atractivas (tales como módulos de tracción en el intervalo de 30 a 120 GPa) combinadas con características físicas y ópticas deseables, han hecho de los PCL's una de las clases de materiales más prometedoras para aplicaciones en las industrias eléctrica, electrónica, química, de transporte y aeroespacial. La Fig. 4.1 contrasta la estructura de un polímero cristal líquido con la de un polímero convencional durante un flujo uniaxial simple. Las cadenas semirrígidas del polímero cristal líquido tipo varilla se alinean fácilmente en campos de flujo para dar sólidos altamente orientados con módulos axiales muy elevados. De este modo, se pueden obtener²² fibras con módulos de tracción de hasta 30 GPa mediante procesos de estirado convencionales, tales como el hilado, mientras que el valor habitual del módulo para un polímero flexible procesado de la misma forma, es de unos 6 GPa.

Los polímeros cristales líquidos termotrópicos, que presentan fundidos anisótropos dentro de un intervalo de temperatura, han recibido una atención especial debido a su procesabilidad en fundido en el estado de cristal líquido, junto con su relativamente baja viscosidad del fundido, largo tiempo de relajación y alto grado de orientación molecular bajo un campo de flujo elongacional. Por consiguiente, los PCL's termotrópicos son procesables en fundido utilizando técnicas convencionales tales como extrusión, moldeo por inyección e hilado en fundido. Además, durante la solidificación los artículos

Tabla 4.1
Fechas clave en el desarrollo industrial de polímeros cristales líquidos.

1888	Reconocimiento de los cristales líquidos
1940	Polímeros liotrópicos
1956	-Virus, mosaico del tabaco -Colágeno -Poli(bencil-L-glutamato)
1956	Teoría de P.J. Flory -Concepto varilla rígida de disoluciones anisótropas
1965	Poliámidas aromáticas liotrópicas: -Kevlar (Du Pont)
1972	Poliésteres aromáticos procesables en fundido: -Copolíéster alifático/aromático X-7G (Eastmann)
1983	Desarrollo de copoliésteres termotrópicos de ICI y Celanese
1984	Poliéster termotrópico fabricado por Dartco: Xydar
1985	Celanese comercializa series de copoliésteres termotrópicos: -Vectra
1985	Mitsubishi prueba variantes de X-7G
1987	ICI produce copoliésteres termotrópicos de diferentes composiciones
1989	Unitika produce: Rodrun, una variante de X-7G

moldeados preservan un elevado grado de anisotropía molecular en la dirección de flujo, y las propiedades mecánicas resultantes son, a menudo, equivalentes o incluso superiores a aquellas de materiales compuestos reforzados con fibra de vidrio. A la vista de las ventajas de procesamiento de los sistemas termotrópicos sobre los liotrópicos, los PCL's recientemente investigados son predominantemente termotrópicos, existiendo diferentes tipos de polímeros termotrópicos (fundamentalmente copoliésteres) comercializados (Tabla 4.2) con una gran variedad de aplicaciones potenciales. El interés comercial se ha concentrado en PCL's CP termotrópicos, CPT, que permiten el procesamiento en fundido, particularmente el moldeo por inyección. Actualmente, la Compañía DuPont ha introducido tres PCL's no cristalinos, lo que tiene la ventaja de que mientras el procesamiento de PCL's

Tabla 4.2
Principales PCL's comercializados

NOMBRE COMERCIAL [®]	ESTRUCTURA QUIMICA	TIPO CL	Co. INDUSTRIAL	REF.
Fibra B	$\left[\text{NH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O}) \right]_n$	Liotrópico	Du Pont	2
Kevlar } Arenka }	$\left[\text{NH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH} - \text{C}(=\text{O}) - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O}) \right]_n$	Liotrópico	Du Pont } Akzo }	3-7
Ekkcel I-2000	$\left[-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})- / -\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}- / -\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})- \right]_n$	Termotrópico	—	8
Xydar } Ultrax } EkonoI }	$\left[-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})- / -\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}- / -\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})- \right]_n$	Termotrópico	Dartco } BASF } Sumitomo Chem. }	9-11 12 13
Vectra	$\left[-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})- / -\text{O}-\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{C}(=\text{O})- \right]_n$	Termotrópico	Hoechst/Celanese	10,14,15
HX 4101 } X7G } Rodrun }	$\left[-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})- / -\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})- \right]_n$	Termotrópico	Dupont } Eastman } Unitika }	— 16-20 —
Victrex PEK } Ultrapek }	$\left[-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})- \right]_n$	Termotrópico	ICI } BASF }	12 —

Tabla 4.3
Compañías dedicadas al desarrollo de polímeros cristales líquidos.

Estados Unidos	Europa	Japón
Allied-Signal	Akzo	Asahi
Dartco	ATO-Chem	Denki Kagaku
Du Pont	BASF	Idemitsu
Eastman	Bayer	Kuraray
Hoechst Celanese	DSM	Mitsubishi Chemical
	Hoechst Celanese	Mitsubishi Gas Co.
	ICI	Mitsui Toatsu
	Montedison	Polyplastics
	Rhone-Poulenc	Sumitomo
		Teijin
		Toray
		Toyobo
		Unitika

cristalinos está típicamente limitado al moldeo por inyección, los PCL's "amorfos" pueden también ser procesados por extrusión, termoconformado, moldeo por soplado u otras técnicas²³.

Los PCL's CPT pueden clasificarse²³ en tres tipos estructurales básicos, los cuales se puede considerar que están dirigidos a diferentes áreas de aplicación (Tabla 4.4). En general, los PCL's CPT exhiben excelentes propiedades mecánicas, presentando muy alta rigidez y resistencia a la tracción, superiores a las de los termoplásticos convencionales reforzados con fibra de vidrio. Además, los PCL's presentan buena resistencia a la fatiga, permitiendo su uso en aplicaciones que suponen vibración o carga cíclica. También tienen altas temperaturas de distorsión por calor en uso continuado.

Las propiedades mecánicas finales de los PCL's CPT son función de la orientación, entre otras variables. La orientación está promovida por la utilización de altas relaciones

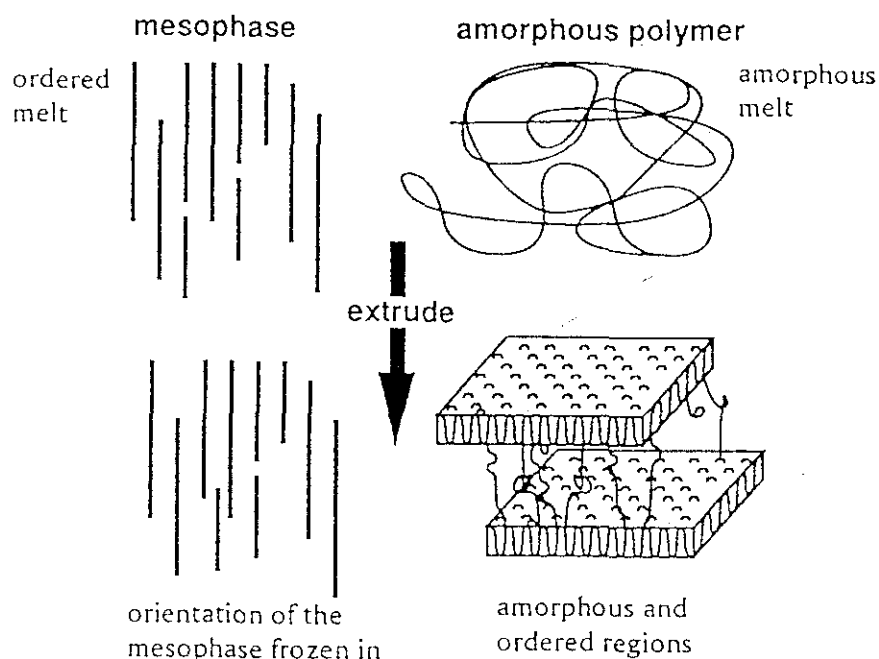


Fig. 4.1. Comparación de las estructuras de un polímero cristal líquido y de un polímero flexible después de un estirado convencional¹.

de estirado²⁴ y mediante optimización es posible producir fibras con resistencias a la tracción de hasta 2.4 GPa y módulos alrededor de 70-80 GPa, propiedades próximas a las del Kevlar 49®. De este modo, la Tabla 4.5 y la Fig. 4.2 comparan las propiedades mecánicas de fibras de PCL's termotrópicos con las de otros polímeros de altas prestaciones. Mientras que las propiedades mecánicas de los PCL's termotrópicos no son todavía tan destacadas como las de los PCL's liotrópicos, aquéllos tienen, sin embargo, la gran ventaja de poder ser procesados en estado sólido. Por otro lado, conviene señalar que, al igual que en todos los polímeros altamente orientados, el esfuerzo de compresión de los polímeros CL termotrópicos es bajo, como puede observarse en la Tabla 4.5. La razón de esto sigue siendo un tema de investigación, pero es probable que tenga su origen, al menos parcialmente, en las débiles asociaciones intercadena comparados con los fuertes enlaces covalentes a lo largo de las cadenas²⁵. Además, mientras las macrocapas estructurales imparten dureza y tenacidad, la anisotropía asociada puede conducir a una fibrilación incontrolable en el producto terminado. Finalmente, se debe señalar que las propiedades mecánicas en las fibras de PCL's parecen tener su origen en la capa superficial altamente alineada, estando el interior mucho menos orientado. Esto

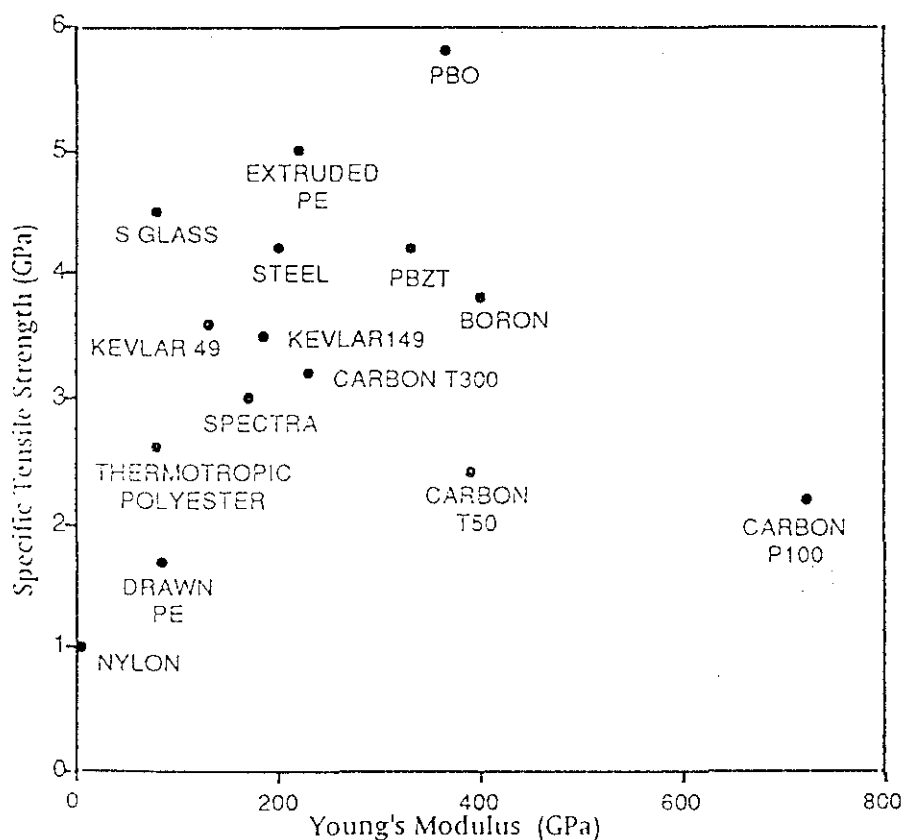



Fig. 4.2. Comparación de propiedades mecánicas específicas para algunos polímeros de alto módulo²⁵.

significa que el módulo de Young máximo se observa para fibras y filmes delgados, ya que a medida que el espesor de la muestra aumenta también lo hace el porcentaje de material que constituye la parte interior²⁶. Su disposición estructural en capas junto con una capa superficial altamente alineada y la presencia de cristalitos, confiere a los artículos acabados una excelente rigidez y resistencia al impacto.

La orientación macroscópica de los PCL's CP se consigue generalmente por la aplicación de un campo de flujo²³. La reología de los PCL's CPT es cuantitativa y cualitativamente diferente de la de los polímeros convencionales. Cuantitativamente, la fase cristal líquido (mesofase nemática) tiene más baja viscosidad que la isotrópica; esto se debe al alineamiento ordenado de las moléculas, el cual las permite moverse con menos interferencias que cuando están dispuestas al azar. Además, el tiempo de relajación es más largo que el de polímeros isotrópicos convencionales del mismo peso molecular. Las

Tabla 4.4
Clasificación estructural de los PCL's CPT.

Tipo	Estructura	
1	Aromática, rígida, lineal (Ekonol, Xydar)	
2	Aromática, rígida (Vectra, Victrex)	
3	Semirrígida (X7G)	

Disminución de las temperaturas de procesado, de distorsión por el calor y de servicio continuo.

Tabla 4.5
Propiedades mecánicas de un poliéster termotrópico comparadas con las de algunas fibras liotrópicas de altas prestaciones, acero y poliamida.²²

Material	Densidad (Mg/m ³)	Módulo de Young (GPa)	Resistencia a la tracción (GPa)	Resistencia a la compresión (MPa)
Kevlar 49	1.14	130	3.6	480
PBZT	1.58	330	4.2	400
PBO	1.58	365	5.8	400
Poliéster termotrópico	1.40	80	2.6	200
Acero	7.80	200	4.2	-
Poliamida	1.14	6	1.0	100

bajas viscosidades del fundido permiten la producción de moldes de inyección complejos y de paredes delgadas; mientras que los largos tiempos de relajación hacen posible que el orden introducido sea retenido después de cesar el flujo, obteniéndose artículos anisótropos. Así pues, la baja viscosidad del fundido combinada con su pequeño cambio de volumen en la solidificación conducen a una excelente definición de forma en piezas intrincadas. Probablemente, el aspecto más importante de los PCL's CP es su capacidad para orientarse durante el procesado y mantener esta orientación durante la solidificación. Una utilización adicional de la baja viscosidad del fundido es su aplicación como ayudas en el procesado de polímeros convencionales. Así, la adición a un polímero convencional, que forma un fundido isótropo, de una pequeña cantidad (del orden del 10%) de un polímero termotrópico, que forma una fase nemática a la temperatura de procesado empleada, conduce a una reducción de la viscosidad del fundido. Esta reducción se puede emplear para disminuir la temperatura de procesado, mejorar el llenado del molde o incorporar cargas en concentraciones más altas²⁶.

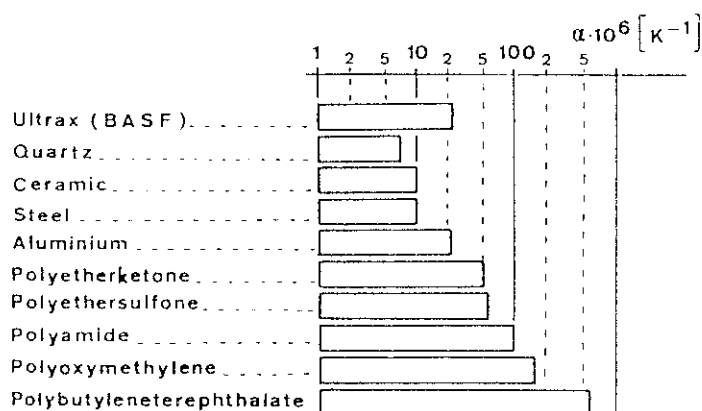


Fig. 4.3. Coeficientes de expansión térmica del Ultrax y otros materiales convencionales.

Las moléculas rígidas tipo varilla que constituyen los polímeros termotrópicos pueden alinearse tan bien que las muestras orientadas son capaces de mostrar coeficientes de expansión térmica negativos en la dirección paralela a la orientación. Este comportamiento puede ser atribuido²⁶ a niveles de energía rotacional más elevados en los

grupos éster *trans*, conduciendo a una longitud de la unidad éster más corta en la dirección de medida. Aunque las muestras menos orientadas presentan coeficientes de expansión térmica positivos, éstos son significativamente más bajos que los de polímeros isotropos convencionales²³ (Fig. 4.3), reflejando la menor tendencia de las cadenas polímeras a enrollarse cuando se calientan. Como consecuencia, la contracción en el molde es despreciable, permitiendo el moldeo de componentes de precisión. El bajo *coeficiente de expansión térmica de los PCL's CP se aproxima al de los metales y vidrios*, permitiendo su uso en aplicaciones tales como soportes de superficies y recubrimientos de fibra óptica.

Además de tener buenas propiedades mecánicas, los polímeros cristales líquidos termotrópicos tienen, en general, buena resistencia a los disolventes, buena estabilidad térmica, baja inflamabilidad, excelente resistencia a la soldadura (que permite su utilización en muchas aplicaciones electrónicas), baja absorción de agua y excelentes propiedades de barrera (que posibilita su uso como materiales de embalaje).

4.2 PROPIEDADES MECANICAS: DEFORMACION POR ESTIRADO UNIAXIAL

La orientación de un polímero mediante deformación uniaxial permite modificar sustancialmente su estructura y propiedades, lo que ha convertido el estudio de los procesos de deformación en un campo de amplias aplicaciones tecnológicas y consecuentemente, de trabajos de investigación básicos cada vez más numerosos. De este modo, el estudio de las propiedades mecánicas de los polibibenzoatos con fase CL obtenidos en este trabajo (P7MB y PDTMB) se llevó a cabo mediante deformación uniaxial, analizando la influencia de la naturaleza del espaciador y de las condiciones de estirado.

Los cristales líquidos polímeros se caracterizan, entre otras propiedades, por su alineación molecular, que los hace muy útiles en el desarrollo de materiales de alto módulo. Así, los PCL's son capaces de desarrollar un alto grado de orientación durante su procesado en el estado fundido y de mantener esta orientación durante la solidificación, produciendo materiales con módulos altos. Resulta bien conocido que el valor de los

módulos y de los esfuerzos depende del grado de alineamiento alcanzado. Sin embargo, al contrario que ocurre en los metales, la posibilidad de plegamiento de las macromoléculas hace que la alineación dependa en gran medida de las condiciones de obtención y tratamiento a que se las somete. Por ello, uno de los métodos más adecuados para aumentar el módulo de los polímeros es la orientación de sus cadenas mediante estirado. Una característica importante de los PCL's CP es que la orientación que desarrollan es muy elevada, incluso a velocidades de deformación relativamente bajas, comparada con la orientación alcanzada por otros poliésteres convencionales como el poli(tereftalato de etilenglicol). Por consiguiente, el alto nivel de movilidad molecular en las mesofases, consideradas como fases cristalinas desordenadas, afectará evidentemente al comportamiento mecánico de los polímeros CL y dará lugar a fenómenos de relajación específicos.

La orientación producida por deformación uniaxial se manifiesta en la anisotropía de las propiedades de los polímeros estirados, que a su vez se utiliza para cuantificar la orientación. En el presente trabajo se ha determinado la anisotropía óptica (birrefringencia) de los filmes estirados, para estudiar el mecanismo de deformación de los polibenzoatos.

4.2.1 FUNDAMENTOS TEORICOS

4.2.1.1 Diagramas esfuerzo-deformación

La mayoría de los materiales polímeros se utilizan porque presentan propiedades mecánicas deseables a un coste económico. Por esta razón, las propiedades mecánicas deben ser consideradas las más importantes de todas las propiedades físicas y químicas de los polímeros para la mayoría de sus aplicaciones. De este modo, su extensa utilización y rápido crecimiento son el resultado de la versatilidad de sus propiedades mecánicas, las cuales cubren el intervalo entre los elastómeros y los materiales rígidos. Existe un gran número de factores estructurales, junto con la composición química, que determinan la naturaleza del comportamiento mecánico de los materiales polímeros²⁷:

- i) peso molecular
- ii) entrecruzamiento y ramificación
- iii) cristalinidad y morfología cristalina

- iv) copolimerización
- v) plastificación
- vi) orientación molecular
- vii) cargas

En relación con los factores estructurales y moleculares arriba mencionados, en la determinación del comportamiento mecánico son importantes las siguientes variables externas:

- a) temperatura
- b) tiempo, frecuencia, o velocidad de deformación
- c) presión
- d) amplitudes del esfuerzo y de la deformación
- e) tipo de deformación
- f) historia térmica
- g) entorno ambiental

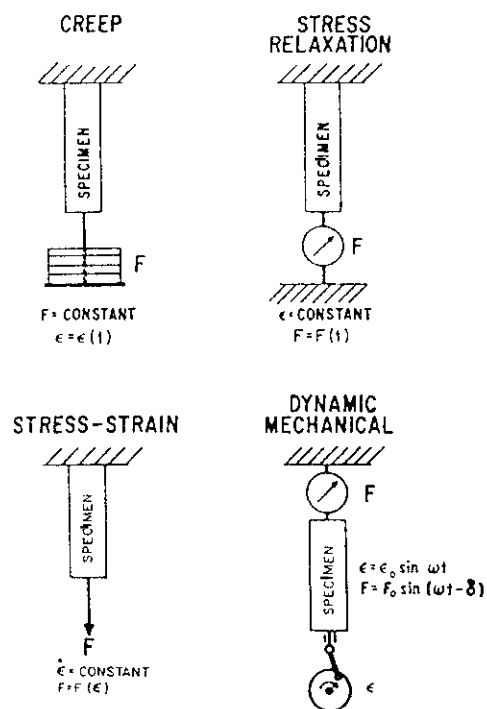


Fig. 4.4. Diagramas esquemáticos de varias clases de ensayos mecánicos en tracción. F = fuerza, ϵ = deformación o alargamiento.

Existe una gran variedad de ensayos mecánicos normalizados²⁸ cuyo principal objetivo es aportar simplicidad y uniformidad al análisis; por ello, tales ensayos no son, necesariamente, los mejores para proporcionar la información más básica o el tipo especial de información requerida para un problema de investigación. La Fig. 4.4 muestra una representación esquemática de diversas clases de ensayos mecánicos²⁷. En los ensayos de fluencia se mide el cambio en la longitud de una muestra sometida a una fuerza constante durante un período de tiempo. En los de relajación de esfuerzos, la muestra se deforma rápidamente hasta una determinada extensión y el esfuerzo requerido para mantener la deformación constante se mide en función del tiempo. El ensayo mecanodinámico mide la respuesta de un material a un esfuerzo sinusoidal u otro tipo de esfuerzo periódico, y será objeto de un subsiguiente estudio en el apartado 4.6. Por último, el cuarto tipo de ensayo conocido como diagrama esfuerzo-deformación, y al que nos referiremos en este apartado, mide el esfuerzo necesario para deformar la muestra a una velocidad constante.

Los ensayos esfuerzo-deformación, $\sigma - \epsilon$, son los más ampliamente utilizados de todos los mecánicos. Sin embargo, la utilización de este ensayo para relacionarlo con las aplicaciones no es tan clara como generalmente se asume. A causa de la naturaleza viscoelástica de los polímeros, con su marcada sensibilidad a muchos factores, el ensayo $\sigma - \epsilon$ es, en el mejor de los casos, sólo una guía aproximada de cómo se comportará el material polímero de un objeto acabado. A menudo, sólo se aporta una única curva o un dato característico a una temperatura y velocidad; sin embargo la información necesaria requiere ensayos a diversas temperaturas, velocidades y otras condiciones, lo cual implica mucho tiempo y material. Así, el comportamiento esfuerzo-deformación de un polímero puede mostrar características de un sólido vítreo, frágil, de un elastómero, o bien de un líquido viscoso, dependiendo de la temperatura o escala de tiempo de la medida (velocidad de deformación)²⁹. A bajas temperaturas, o altas frecuencias de medida, un polímero puede ser de tipo vidrio con un módulo de Young de 10^9 - 10^{10} Pa y romperá o fluirá a deformaciones mayores del 5%. A altas temperaturas, o bajas frecuencias, el mismo polímero puede ser de tipo caucho, con un módulo de 10^6 - 10^7 Pa, resistiendo grandes extensiones ($\sim 100\%$) sin deformación permanente. A temperaturas aún más altas, tiene lugar una deformación permanente bajo carga, y el polímero se comporta como un líquido altamente viscoso. En un intervalo intermedio de temperaturas o frecuencias, comúnmente

denominado *región de la transición vítrea*, el polímero no es ni vítreo, ni tipo caucho, sino que presenta un módulo intermedio, es viscoelástico y puede disipar una considerable cantidad de energía al ser deformado.

La transición vítrea es crucial en el estudio del comportamiento mecánico de los polímeros por dos razones. Primero, por las relaciones existentes entre la equivalencia tiempo-temperatura del comportamiento viscoelástico y la temperatura de transición vítrea, T_g . Segundo, esta transición puede estudiarse a nivel molecular por técnicas tales como la resonancia magnética nuclear y las relajaciones dieléctrica y mecanodinámica. De esta forma, es posible adquirir un conocimiento de los orígenes moleculares de la viscoelasticidad. Además, las propiedades esfuerzo-deformación muestran profundos cambios en la región de la transición vítrea²⁷. Por ello, la T_g debe ser considerada la característica más importante de un material con respecto a sus propiedades mecánicas, sobre todo en los polímeros amorfos. En los que no son completamente amorfos, el grado de cristalinidad y la morfología cristalina tienen efectos pronunciados sobre su comportamiento mecánico²⁷, y puesto que ambos factores pueden variar ampliamente, también lo harán las propiedades mecánicas. En este sentido los ensayos de esfuerzo-deformación, entre otros, resultan afectados por la cristalinidad.

Los diferentes aspectos del comportamiento mecánico de los polímeros tales como fluencia, relajación, estirado, estrechamiento ("cuello") y estirado en frío son considerados generalmente de manera separada mediante estudios comparativos de diferentes polímeros. Tales comparaciones ocultan a menudo el hecho de que todos los fenómenos mencionados pueden presentarse en un único polímero al variar la temperatura. Así, la Fig. 4.5 muestra la gran variación del comportamiento esfuerzo-deformación de un polímero en función de la temperatura²⁹ y a una velocidad constante de deformación. A temperaturas bajas el esfuerzo aumenta linealmente al aumentar la deformación hasta el punto de rotura, que ocurre a bajas deformaciones ($\sim 10\%$), donde el polímero rompe de una manera frágil (curva A). Al elevar la temperatura (curva B) se observa un punto de flujo y el esfuerzo cae antes de la rotura, a veces con la aparición de un "cuello"; éste es un comportamiento de rotura dúctil, pero todavía se alcanzan deformaciones bajas (típicamente 20-30%). A temperaturas más altas (curva C), siempre que se cumplan ciertas condiciones, tiene lugar el endurecimiento por deformación, estabilizándose el

cuello y dando lugar al proceso de estirado en frío. En este caso, las extensiones son generalmente grandes, hasta 1000%. Finalmente, a temperaturas aún más elevadas (curva D), se observa una deformación homogénea, de modo que el polímero se comporta como elastómero y el esfuerzo aumenta sigmoidalmente con la deformación hasta el punto de rotura, alcanzándose en éste deformaciones muy altas ($>1000\%$). Este comportamiento en un polímero amorfo tiene lugar por encima de la temperatura de transición vítrea y los esfuerzos necesarios son muy bajos.

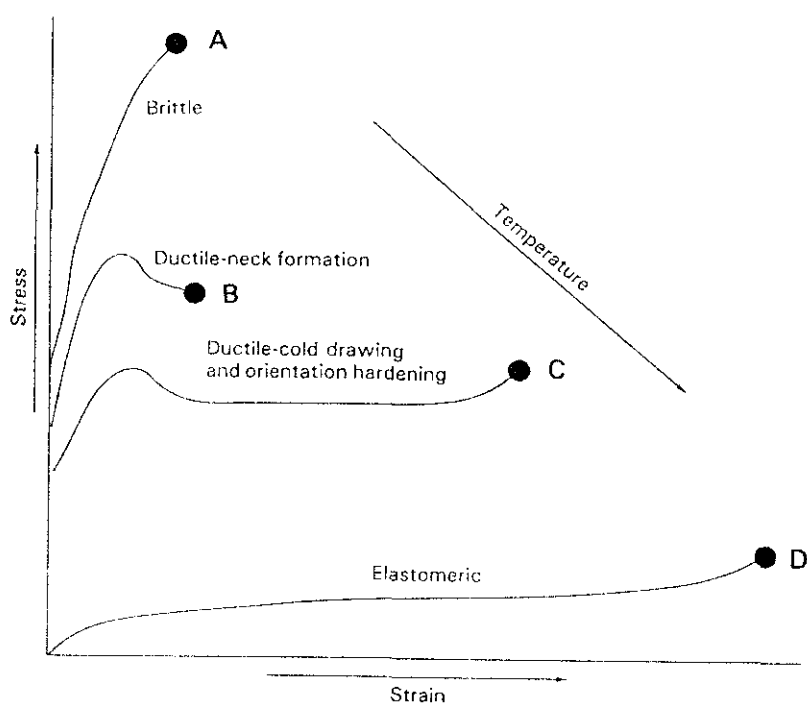


Fig. 4.5. Curvas esfuerzo-deformación de materiales polímeros: frágil, dúctil y elastómero.

La ductilidad de los polímeros permite que muchos procesos comercialmente importantes sean llevados a cabo en la fase sólida del material. Uno de los procesos de deformación en fase sólida más explotados es el estirado en frío, durante el cual se produce un estado de orientación molecular uniaxial beneficioso en el producto, puesto que da lugar a un aumento en la tenacidad y una resistencia a la tracción uniaxial mayor que en el material original no orientado. El comportamiento característico de estrechamiento y estirado en frío se muestra³⁰ en la Fig. 4.6. En los estadios iniciales de

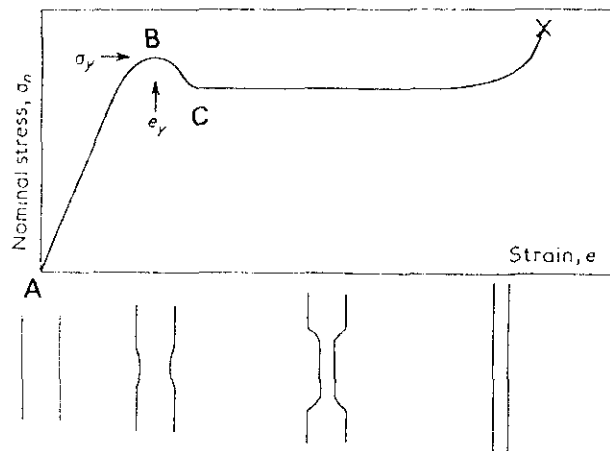


Fig. 4.6. Representación del comportamiento esfuerzo-deformación de un polímero dúctil y el consecuente cambio en las dimensiones de la muestra.

deformación de la muestra aquella tiene lugar de modo homogéneo y la curva convencional esfuerzo-deformación muestra un incremento regular del esfuerzo al aumentar la deformación (intervalo AB en la Fig. 4.6). En el punto B, la sección transversal de la muestra se reduce, es decir se forma un cuello de tal modo que un aumento posterior del alargamiento conduce a una caída en el esfuerzo (punto C). La continuación de la deformación se debe a la propagación del cuello a lo largo de la muestra. En estos casos, la deformación plástica se concentra, entera o principalmente, en una pequeña región de la muestra, dependiendo la naturaleza precisa de esta deformación de la geometría de la muestra y de la naturaleza de los esfuerzos aplicados. El proceso de estrechamiento y estirado en frío se encuentra acompañado por una distribución no uniforme del esfuerzo y de la deformación a lo largo de la muestra²⁹. Así, la Fig. 4.7 indica que la sección transversal inicial (A_0) de la muestra va disminuyendo (A) al aumentar el alargamiento, de modo que el esfuerzo verdadero (σ_v) puede aumentar cuando el esfuerzo nominal o aparente (σ_N) permanece constante o incluso disminuye.

La Fig. 4.8 muestra que existen tres regiones diferentes²⁹ en la curva esfuerzo-deformación verdadera de un polímero estirado en frío:

- (1) Inicialmente, el esfuerzo aumenta de forma aproximadamente lineal a medida que lo hace el alargamiento.

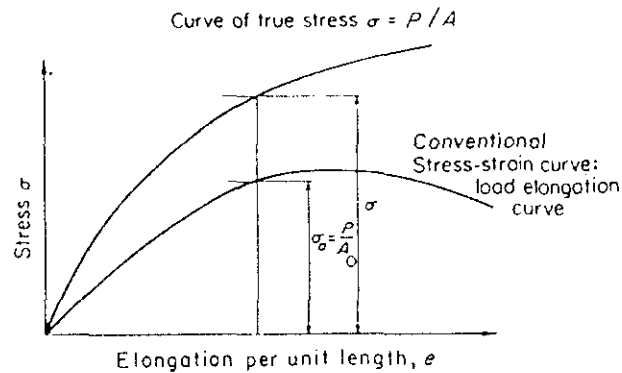


Fig. 4.7. Comparación de las curvas esfuerzo-deformación nominal y verdadera para un material dúctil²⁹. $P \equiv$ carga.

- (2) En el punto de flujo hay una caída en el esfuerzo verdadero y una región donde el esfuerzo aumenta menos regularmente con el alargamiento. Con anterioridad³¹, no se había reconocido que podía tener lugar una caída en el esfuerzo verdadero, y sólo se propuso que el esfuerzo verdadero aumentaba de forma menos regular al

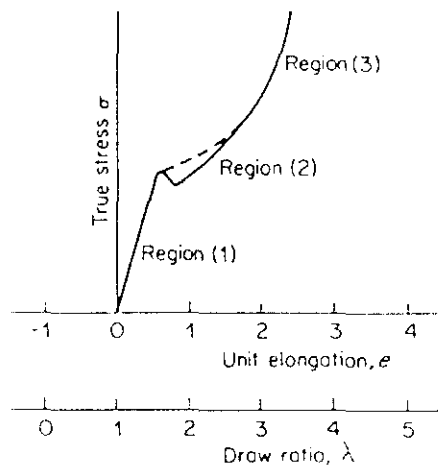


Fig. 4.8. Curva esfuerzo-deformación verdadera para un polímero estirado en frío²⁹.

aumentar la deformación (línea discontinua en la Fig. 4.8). Esta región fue atribuida a un proceso de reblandecimiento por deformación debido a un calentamiento localizado. Sin embargo, experimentos de Vincent³² demostraron claramente que

el estrechamiento también ocurre bajo condiciones isotermas (velocidades de deformación muy bajas, $\sim 10^{-6} \text{ s}^{-1}$) y es, por consiguiente, intrínsecamente un fenómeno mecánico. No obstante, los resultados de Vincent³², así como los de Marshall y Thompson³¹, demostraron que el calentamiento de la muestra durante la deformación, aunque no es responsable del estrechamiento, influye³³ en el proceso de estirado en frío por calentamiento del material.

- (3) Finalmente, a grandes extensiones, la pendiente de la curva esfuerzo-deformación verdadera aumenta otra vez, es decir tiene lugar un efecto de endurecimiento por deformación. Este efecto²⁷ proviene generalmente de la orientación molecular, la cual incrementa el módulo y la resistencia a la tracción. Sin embargo, el endurecimiento de polímeros semicristalinos puede proceder parcialmente de la recristalización inducida por deformación²⁹.

Una definición simple del esfuerzo en el punto de flujo (σ_y) es considerarlo como el esfuerzo mínimo al cual se produce una deformación permanente²⁹. Aunque esta definición resulta satisfactoria para los metales, donde hay una clara distinción entre deformación elástica recuperable y deformación plástica irre recuperable, en polímeros esta distinción no es tan directa. Así, la idea de una transición frágil-dúctil se utiliza en la discusión de las propiedades mecánicas de metales; pero no para polímeros, en donde la situación es claramente más compleja, existiendo en general más de dos regiones de comportamiento mecánico. El punto de flujo puede ser un máximo claro o bien una región de pronunciada curvatura aproximándose a pendiente cero (tangente horizontal) en la curva esfuerzo-deformación. En el primer caso, el esfuerzo en el punto de flujo se puede definir³⁴ como el esfuerzo verdadero máximo observado (Fig. 4.9a). A causa de que este esfuerzo se consigue a bajos alargamientos de la muestra, resulta adecuado utilizar la definición ingenieril del esfuerzo en el punto de flujo como el esfuerzo máximo observado dividido por la sección transversal inicial de la muestra. En el segundo caso, se requieren otras definiciones³⁴ del esfuerzo en el punto de flujo. Una aproximación es determinar el esfuerzo donde las dos tangentes de las partes inicial y final de la curva intersectan (Fig. 4.9b). Otra alternativa es intentar definir una pendiente inicial lineal en la curva y entonces, trazar una línea paralela a ésta con una deformación específica. La intersección de esta línea con la curva esfuerzo-deformación define un esfuerzo considerado como el esfuerzo en el punto de flujo (Fig. 4.9c).

Existen muchas teorías sobre el comportamiento de flujo y estirado en frío. No obstante, este comportamiento puede tener lugar por varios mecanismos posibles, y la importancia relativa de los diferentes mecanismos debe variar de un polímero a otro. Así, el flujo y estirado en frío de los polímeros consiste en una combinación compleja de fractura de cadena, formación de huecos³⁵ y agrietamiento, junto con orientación molecular y deslizamiento de cadenas. Formación de microvacíos y de huecos predomina en la mayor parte de los polímeros frágiles, mientras que deslizamiento de cadenas y efectos fibrilares de orientación dominan el comportamiento de los polímeros dúctiles.

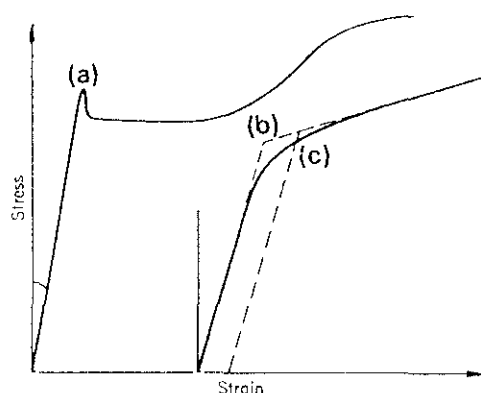


Fig. 4.9 Definiciones del punto de flujo³⁴. (a) Esfuerzo máximo, (b) método de las tangentes, (c) método de la paralela a la tangente inicial.

El estirado en frío se da tanto en polímeros amorfos como cristalinos. En polímeros amorfos, este proceso tiene lugar a temperaturas por debajo (a veces hasta aproximadamente 150°C) de la temperatura de transición vítrea. El proceso de flujo y el subsiguiente estirado en frío no implican desplazamientos moleculares de largo alcance, sino que están asociados con reorganizaciones moleculares entre puntos del entrecruzamiento. En polímeros cristalinos, el estirado en frío cambia la morfología cristalina de estructura esferulítica de cadenas plegadas por una morfología fibrilar de cadenas más extendidas, en la cual las cadenas de los cristalitos están altamente orientadas en la dirección de estirado.

Los ensayos esfuerzo-deformación aportan información sobre tres propiedades mecánicas básicas -rigidez, resistencia a la tracción y tenacidad- de gran utilidad en la mayoría de las aplicaciones de los polímeros. La rigidez³⁶ representa la resistencia del material a la deformación y es una propiedad mucho más simple que la resistencia a la tracción y la tenacidad, las cuales están relacionadas con la rotura. La resistencia a la tracción es el esfuerzo máximo que un material puede resistir antes de romper, bien por fractura o por excesiva deformación; mientras que la tenacidad representa el trabajo requerido para romper un material. El concepto de tenacidad puede ser definido de varias formas, una de las cuales es considerarla como el área bajo la curva esfuerzo-deformación²⁷. De este modo, la tenacidad es una indicación de la energía que un material puede absorber antes de romper y, por tanto, tenacidad y resistencia al impacto estarán relacionadas de alguna manera.

La rigidez, es decir, el comportamiento elástico del material en la región de pequeñas deformaciones, constituye un factor de gran interés en el estudio de las propiedades mecánicas por diversas razones³⁶. Una es que la rigidez es una propiedad muy importante en el diseño ingenieril, el cual está limitado a menudo por una determinada tolerancia. Además, como ha señalado Vincent³⁷, no se puede esperar alcanzar la resistencia a la tracción teórica antes de alcanzar el módulo teórico. Sin embargo, la razón más importante es que resulta más fácil relacionar la rigidez con la *estructura molecular*, que relacionarla con otras propiedades mecánicas más complejas. Por esta razón, la rigidez es la propiedad mecánica más informativa de un material.

Como una medida de la rigidez se utiliza el módulo elástico o módulo de Young, E , que da idea de la resistencia de los materiales a la deformación cuando se aplican fuerzas externas. Explícitamente, el módulo E es la relación del esfuerzo aplicado, σ , con la deformación resultante, ϵ , es decir:

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad [4.1]$$

Esta ecuación es válida para pequeñas deformaciones, menores del 1 %. Puesto que el módulo depende de la velocidad de deformación, se puede definir E como el valor límite a tiempo cero. Para propósitos prácticos este valor de E se obtiene con velocidades de deformación bajas, utilizadas normalmente en los instrumentos de ensayo del laboratorio.

Así, las velocidades de deformación se encuentran dentro del intervalo $0.01-10 \text{ min}^{-1}$ y en este intervalo el efecto de la velocidad de deformación sobre la rigidez es moderado. No obstante, a medida que la velocidad de deformación aumenta, el módulo de Young debe aumentar ligeramente. Este efecto es mucho más acusado sobre la resistencia a la tracción.

Los polímeros isótropos tienen un valor único de, E , mientras que los materiales anisótropos presentan más constantes elásticas, dependiendo de la dirección del ensayo. Así, para cadenas uniaxialmente alineadas con isotropía transversal, existen dos valores macroscópicos del módulo elástico: E_{\parallel} y E_{\perp} , siendo éstos los valores del módulo paralelo y perpendicular a la dirección de estirado, respectivamente. Este comportamiento se refleja en las curvas esfuerzo-deformación que se muestran en la Fig. 4.10 para un polímero frágil (a) y para un polímero cristalino dúctil (b). De este modo, el comportamiento de un polímero estirado es diferente al del material original, presentando distintas curvas esfuerzo-deformación en la dirección paralela y perpendicular a la dirección de orientación.

4.2.1.2 Esquemas de deformación de polímeros estirados

Un polímero parcialmente orientado puede considerarse como un agregado de unidades estructurales, cuya función de distribución de orientación, cuando existe isotropía transversal (es decir, cuando no hay orientación preferente en el plano perpendicular a la dirección de estirado) se corresponde con la expresión clásica de la función de orientación de Hermans³⁸:

$$P_2(\cos\theta) = (\overline{3\cos^2\theta} - 1)/2 = \Delta n / \Delta n_{\text{máx}} \quad [4.2]$$

en donde θ es el ángulo formado entre el eje de la fibra y la dirección de estirado. Para el caso de la anisotropía óptica que se considera en el presente trabajo, $\Delta n_{\text{máx}}$ es el valor máximo posible de birrefringencia para el polímero estudiado, que en cada muestra estirada en diferentes condiciones presente un valor de birrefringencia Δn .

El primer esquema desarrollado para estudiar la aparición de anisotropía óptica en caucho, por efecto del estirado, se debe a Kuhn y Grün³⁹, que consideraron al polímero

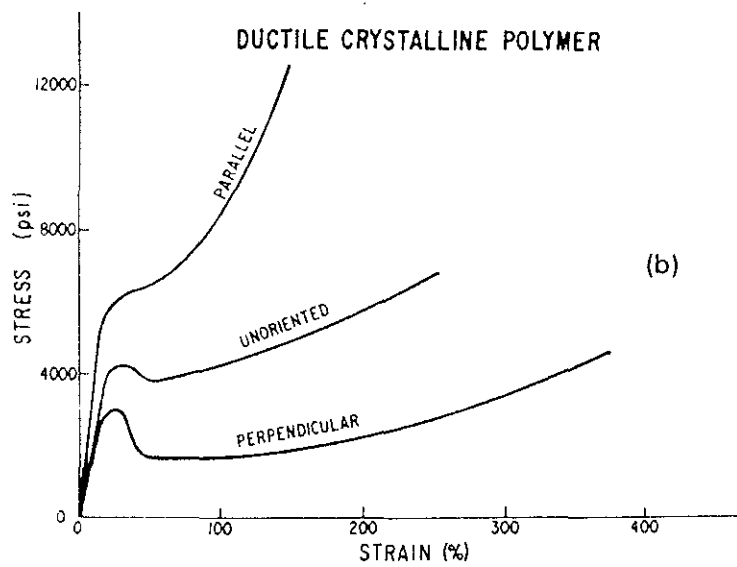
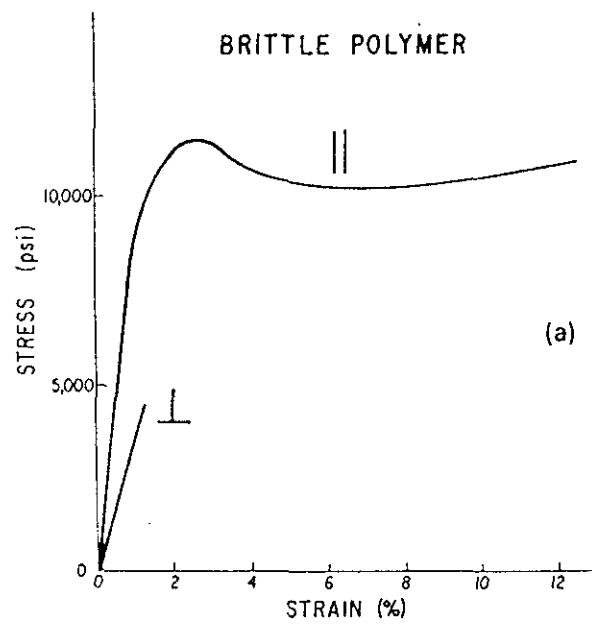


Fig. 4.10. Comportamientos esfuerzo-deformación de un polímero frágil (a) y de un polímero dúctil (b), medidos en la dirección paralela (\parallel) y perpendicular (\perp) a la de orientación uniaxial²⁷.

como un entramado de cadenas flexibles; por efecto de la deformación, las componentes del vector longitud de cada segmento de cadena cambian en la misma proporción que lo hacen las correspondientes dimensiones macroscópicas de la muestra, de tal modo que el desplazamiento relativo de los extremos de la cadena viene definido por la deformación observable externamente (esquema *afín*).

Siguiendo este esquema de deformación, los valores del segundo momento de la función de orientación (ecuación [4.2]) están relacionados con la razón de estirado λ y el número de enlaces entre entrelazamientos N , por la expresión⁴⁰:

$$P_2(\cos \theta) = \frac{1}{5N} \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) + \text{potencias superiores} \quad [4.3]$$

La expresión [4.3] sólo resultará válida en el caso de valores de la relación de estirado que cumplan la condición $\lambda < N^{1/2}$, ya que cuando $\lambda = N^{1/2}$ las cadenas que estaban inicialmente en la dirección de estirado se encuentran totalmente extendidas, y aunque la fracción de las que no estaban paralelas sólo llegan a alinearse para relaciones de estirado mayores, las que ya llegaron a su límite de extensibilidad han de girar o deslizarse al continuar el proceso de estirado. Para obviar esta dificultad teórica en la aplicación de la expresión [4.3] se han obtenido aproximaciones muy satisfactorias para $\lambda \geq N$. Una de ellas es⁴¹:

$$P_2(\cos \theta) = 1 - \frac{128N^{1/2}}{175\lambda} \quad [4.4]$$

A este esquema *afín* de deformación se ajustan muchos polímeros en estado amorfo cuando se estiran a temperaturas superiores a la de su transición vítrea, como es el caso del poli(tereftalato de etileno)⁴². Sin embargo, cuando se estiran polímeros semicristalinos o para estirado en frío de polímeros amorfos, los valores de la birrefringencia son muy elevados aun para deformaciones bajas. Ello puede explicarse si consideramos formado el polímero por unidades anisótropas con isotropía transversal, cuyos ejes de simetría giran durante el proceso de estirado de la misma forma que lo harían las líneas que unen pares de segmentos en la muestra macroscópica. Esta suposición, semejante a la del esquema *afín* pero que no tiene en cuenta el cambio de

longitud de las unidades sometidas a deformación, fue llamada por Ward esquema de deformación **pseudo afín**^{29,43}. Según este esquema, el estirado hasta una relación λ sólo afecta al valor del ángulo θ (formado entre el eje de simetría del segmento de cadena y la dirección de estirado), que pasa a valer θ' , cumpliéndose la relación:

$$k = \frac{\operatorname{tg} \theta'}{\operatorname{tg} \theta} = \lambda^{-3/2} \quad [4.5]$$

El valor del segundo momento de la función de distribución de orientaciones para el esquema pseudo afín se calcula en función de [4.5], y tiene la expresión⁴³:

$$P_2(\cos \theta) = \frac{2+k^2}{1-k^2} - \frac{3k \cos^{-1} k}{(1-k^2)^{3/2}} \quad [4.6]$$

Los valores de las funciones de orientación [4.2] y [4.6] servirán para establecer los mecanismos de la deformación en cada caso, teniendo en cuenta la temperatura a que se ha llevado a cabo ésta (superior o inferior a la temperatura de transición vítrea) y la velocidad de deformación.

4.2.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.2.2.1 Estirado uniaxial

Los polibibenzoatos, P7MB y PDTMB, se moldearon en una prensa Collin de temperatura programable en ambos platos, a temperaturas superiores a la de fusión o isotropización de cada uno de los polímeros. Las condiciones específicas de preparación de los filmes fueron las siguientes:

- Moldes Teflón (PTFE)
- Temperatura de los platos..... 185-200°C
- Presión..... 20-30 MPa
- Tiempo con presión..... ~ 5 min
- Subenfriamiento rápido entre platos de agua fría. En el caso del P7MB se realizó también un subenfriamiento complementario en nitrógeno líquido.

La nomenclatura utilizada para designar las diferentes muestras fue: P7MB-QH₂O

y P7MB-QN₂ para las muestras subenfriadas en agua y N₂ líquido, respectivamente y para el otro polímero, PDTMB-Q, en donde sólo se realizó el subenfriamiento en agua.

El estado del material en los filmes obtenidos, determinante del comportamiento mecánico, se caracterizó por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y por difracción de Rayos X. El calorímetro diferencial utilizado fue un Perkin Elmer DSC7 acoplado con un sistema de baja temperatura, siendo la velocidad de barrido 20°C/min y el intervalo de temperaturas entre -40 y 200°C. El análisis por difracción de Rayos X a ángulos altos se realizó con un difractómetro Phillips. Los difractogramas se registraron en un intervalo de 2θ entre 2° y 37°, utilizando radiación CuK α filtrada a través de Ni.

Una vez caracterizados los filmes, se procedió a la obtención de las diferentes probetas, utilizando un troquel normalizado de 1.9 mm de ancho y 1.5 cm de longitud. Posteriormente, estas probetas se estiraron uniaxialmente en un Dinamómetro Universal Instron con una cámara termostática acoplada que permite realizar el estirado a diferentes temperaturas y en condiciones isotermas. Los procesos de deformación uniaxial se llevaron a cabo a diferentes temperaturas (temperatura ambiente ($\sim 23^\circ\text{C}$), 40°C, 65°C y 80°C) y para cada temperatura se realizaron varios ensayos a diferentes velocidades de estirado, 0.1, 1 y 10 cm/min.

Los dinamómetros permiten realizar el estirado de polímeros en estado sólido a escala de laboratorio, de tal modo que deforman la muestra a una velocidad de estirado, V_e , constante elegida y registran la fuerza necesaria para mantener esa velocidad⁴⁴. Aunque el dinamómetro da la *fuerza* necesaria para mantener la deformación, nos referiremos a *esfuerzos* que tienen dimensiones de presión puesto que se obtienen al dividir la fuerza medida por el transductor entre la sección inicial de la probeta (esfuerzo nominal, σ_N). El esfuerzo verdadero, σ_V , se obtendría dividiendo la fuerza por la sección instantánea de la probeta.

En todos los ensayos, las muestras fueron colocadas a una distancia inicial entre mordazas de 1.5 cm para que los diversos resultados fueran comparables, puesto que es la velocidad de deformación la que controla el proceso de estirado uniaxial y no la velocidad de estirado³⁵. Así, la velocidad de estirado, V_e (llamada también velocidad del

carro), viene dada por la siguiente expresión:

$$V_e = \frac{\Delta L}{t} \quad [4.7]$$

donde $\Delta L = L - L_0$, siendo L y L_0 las longitudes final e inicial de la probeta, respectivamente. Mientras que la velocidad de deformación, $\dot{\epsilon}$, es el cociente entre la velocidad de estirado y la longitud inicial de la probeta (Ecuación 4.8); de tal modo que si la longitud inicial no fuese la misma en todos los casos, la velocidad de deformación dependería de la de estirado y los resultados no serían comparables. Como en nuestros ensayos la longitud inicial entre mordazas es siempre la misma, utilizaremos indistintamente velocidad de estirado y velocidad de deformación.

$$\dot{\epsilon} = \frac{\Delta \epsilon}{\Delta t} = \frac{\Delta L / L_0}{\Delta t} = \frac{V_e}{L_0} \quad [4.8]$$

En las curvas esfuerzo-deformación el alargamiento puede darse en porcentaje ($\% \epsilon$) o bien en función de la relación de estirado (λ), cociente entre las longitudes final e inicial de la probeta. La relación entre estos dos parámetros es:

$$\epsilon (\%) = 100 (\lambda - 1) \quad [4.9]$$

En todos los casos del presente trabajo se han representado esfuerzos nominales y % de alargamiento, aunque para las Tablas y discusión se utilizan también relaciones de estirado. Estas se calculan mediante la medida de la distancia entre señales equidistantes de las muestras, tal y como se indicará en el apartado siguiente.

4.2.2.2 Medidas de birrefringencia

La anisotropía producida por la deformación uniaxial se refleja en muchas de las propiedades del polímero estirado (ópticas, mecánicas, eléctricas) de tal modo que es posible relacionar las diferentes anisotropías con las funciones de orientación⁴⁴. En el presente trabajo se ha medido la anisotropía óptica que proviene de la diferente velocidad de la luz (y por tanto del índice de refracción) en la dirección de estirado y en la transversal. Las medidas se han realizado mediante compensadores giratorios Ehringhaus,

con los que se obtienen directamente valores de retardo óptico (diferencia de camino de la luz), que dividido entre el espesor de la zona observada con el compensador da la birrefringencia (diferencia de índices de refracción).

Los compensadores se acoplan a un microscopio de luz polarizada Amplival D y los espesores se miden mediante un micrómetro ($\pm 1 \mu\text{m}$). Las medidas se realizaron en zonas de la probeta estiradas homogéneamente, y esta homogeneidad se controla midiendo en la probeta estirada la distancia entre señales inicialente equidistantes en la probeta sin estirar.

4.2.3 RESULTADOS Y DISCUSION

Los procesos de deformación dependen, entre otras variables, de la historia térmica de las muestras, la cual determina en definitiva la microestructura del material analizado. Aunque las condiciones de obtención de los filmes estudiados son similares para ambos polímeros (subenfriamiento rápido en agua), los diferentes comportamientos de cristalización del P7MB y del PDTMB (ver capítulos 2 y 3) determinarán las propiedades mecánicas observadas, como se detallará a continuación. Además, la temperatura de transición vítrea de cada uno de ellos condicionará su comportamiento mecánico.

4.2.3.1 *Propiedades mecánicas del poli(p,p'-bibenzoato de heptametileno)*

La caracterización de la plancha utilizada para el estudio de las propiedades mecánicas (P7MB-QH₂O) se realizó por difracción de RX y por DSC. El diagrama de RX del P7MB-QH₂O (Fig. 4.11a) indica la existencia de una parte cristalina ($\alpha = 17\%$) junto con la fase de cristal líquido de este polímero, como consecuencia de su rápida cristalización (capítulo 2). Con objeto de disminuir el contenido cristalino del P7MB y obtenerlo en un estado CL puro, se realizó un subenfriamiento en N₂ líquido (P7MB-QN₂). Sin embargo, el diagrama de RX de esta plancha (Fig. 4.11b) también muestra cristalinidad ($\alpha = 15\%$), ya que la alta velocidad de cristalización de este polímero hace muy difícil subenfriar la muestra sin que parte del material siempre cristalice. Por consiguiente, las muestras estudiadas (P7MB-QH₂O, fundamentalmente, y P7MB-QN₂) presentan, junto con el CL, un contenido cristalino que, aunque bajo, hemos de tener en cuenta puesto que la cristalinidad es un factor determinante del comportamiento mecánico. Además, los ensayos mecánicos del P7MB-QH₂O se realizaron con probetas de la misma plancha, ya que el mismo subenfriamiento en agua conduce a filmes con diferencias en el grado de cristalinidad dependiendo de ligeras variaciones en el tiempo de realización del proceso de subenfriamiento del molde.

Las curvas de DSC de los filmes de P7MB se muestran en la Fig. 4.12. Ambas muestras, P7MB-QN₂ (Fig. 4.12a) y P7MB-QH₂O (Fig. 4.12b), presentan una $T_g = 44^\circ\text{C}$ en el primer ciclo de calentamiento, que no se detecta en un segundo ciclo (Fig. 4.12c) debido a su cristalización al enfriar en el calorímetro. Asimismo, en las curvas de

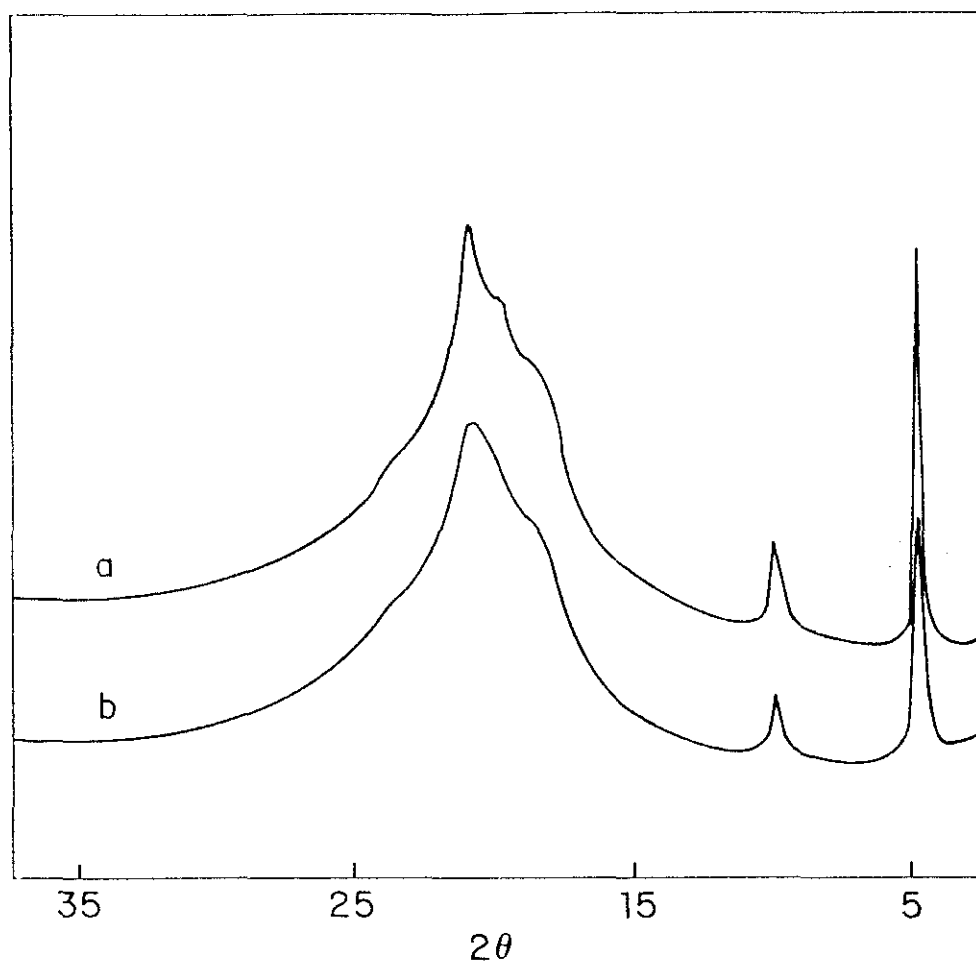


Fig. 4.11. Diagramas WAXD del P7MB-QH₂O (a) y del P7MB- QN₂ (b).

calentamiento de las muestras iniciales no se observa un pico de cristalización en frío, ya que ésta debe tener lugar en un amplio intervalo de temperaturas. La existencia de esta cristalización en frío hace que las endotermas de fusión en las tres curvas de la Fig. 4.12 sean análogas, a pesar de que la cristalinidad inicial de las muestras Q es muy reducida.

El conocimiento de la T_g de las muestras analizadas es fundamental, como se comentó en la Introducción de este capítulo. A este respecto conviene resaltar que, entre las temperaturas de estirado elegidas, la $T_g \approx 23^\circ\text{C}$ se encuentra por debajo de la T_g del

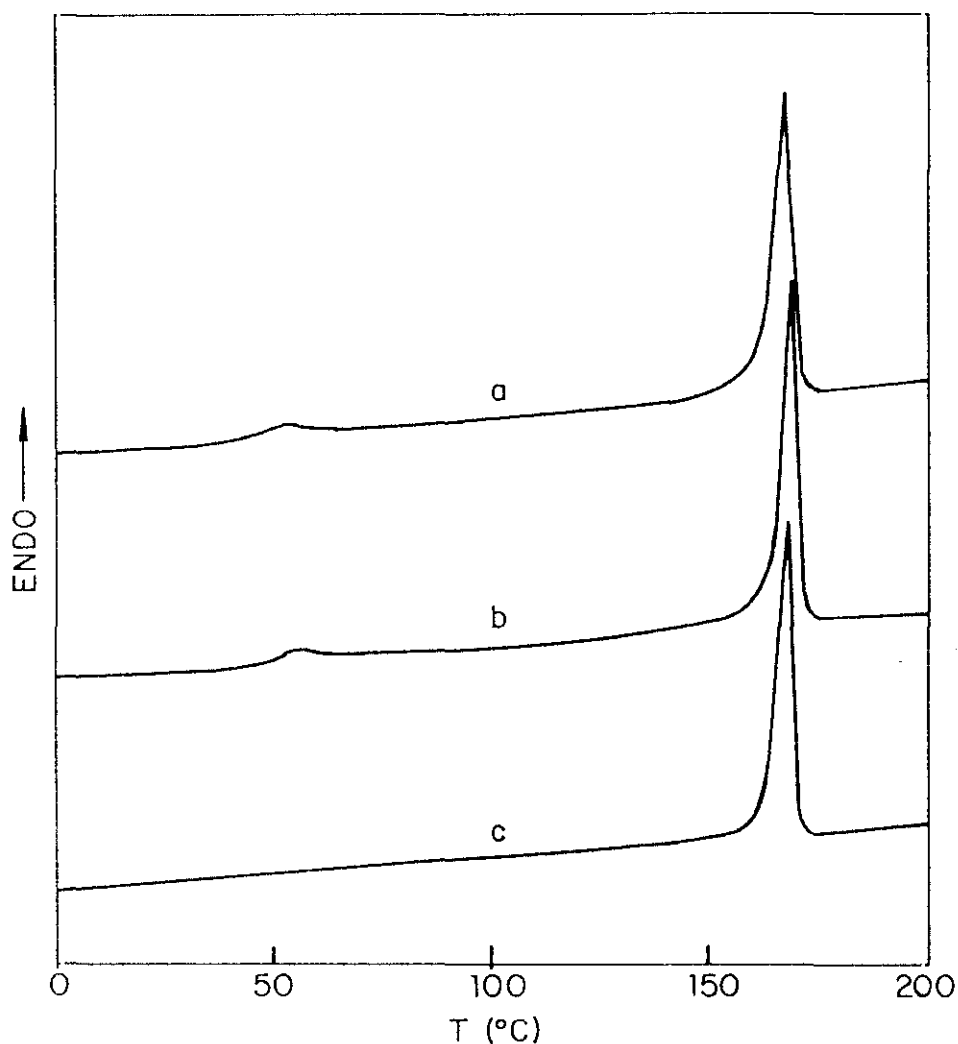


Fig. 4.12. Curvas DSC del P7MB-QN₂ (a, rampa única) y del P7MB-QH₂O (b, primera y c, segunda pasada).

P7MB (44°C) y que la $T_g = 40^\circ\text{C}$ será una temperatura crítica en el estirado de este polímero, al encontrarse en la región de la transición vítrea. Por otro lado, las temperaturas de estirado 65°C y 80°C están por encima de la T_g del polímero.

A partir de las curvas esfuerzo-deformación se han determinado los valores del módulo de Young, E , del esfuerzo y deformación en el punto de fluencia, (σ_Y, λ_Y) , así como del esfuerzo de rotura, σ_{rot} y de la relación de estirado final a rotura, λ_{final} . Estos resultados se recogen en las Tablas 4.6 y 4.7 para el P7MB-QH₂O y P7MB-QN₂ respectivamente, siendo valores medios de los diferentes ensayos realizados; mientras que las gráficas σ - ϵ corresponden a muestras concretas.

Tabla 4.6
Propiedades mecánicas en tracción para el P7MB-QH₂O

T_e (°C)	V_e (cm/min)	E (MPa)	σ_Y (MPa)	λ_Y	σ_{rot}^N (MPa)	λ_{final}
23	0.1	929 ^a	-	-	16.4	1.02 [*]
	1	806 ^a	-	-	15.0	1.02 [*]
40	0.1	196	15.4	1.16	17.9	5.61 [*] 6.70
	1	244	14.8	1.10	14.3	4.34 [*]
	10	138 ^b	18.4	1.15	-	4.83
65	0.1	124	8.5	1.23	15.0	5.43 [*] 4.43
	1	139	9.4	1.05	16.2	5.92 [*]
	10	153	11.2	1.11	16.3	6.58 [*] 7.45
80	0.1	87	8.0	1.28	18.0	6.27 [*] 6.00
	1	116	7.5	1.10	17.3	6.93 [*] 6.00
	10	126	8.6	1.12	13.3	4.73 [*] 4.11

^aOscilación grande de la pendiente inicial

^bCalentamiento adiabático

^{*}Rotura

A temperatura ambiente, el P7MB se encuentra en su estado vítreo y en el proceso de estirado (Fig. 4.13a) experimenta una rotura prácticamente inmediata (Tabla 4.6, $\lambda_{\text{final}} = 1.02^*$). Junto con el efecto de la temperatura de estirado, inferior a la T_g del polímero, la existencia de una componente cristalina en el P7MB condiciona también el comportamiento observado. Así, los cristalitos no orientados, a temperaturas por debajo de la T_g , tienden a hacer a los polímeros frágiles y con bajas resistencias a la tracción²⁷. Esta fragilidad proviene tanto de tensiones impuestas a la fase amorfa por los cristalitos como de la presencia de microvacíos originados durante el proceso de cristalización, o de la concentración de esfuerzos producidas por los cristalitos. De este modo, el comportamiento frágil del P7MB a 23°C da lugar a una rotura antes de que se alcance el punto de fluencia, presentando un módulo relativamente alto para las dos velocidades de estirado (Tabla 4.6). Al referirnos a estos valores se ha de tener en cuenta que existe una variación grande en la determinación de la pendiente inicial de las curvas σ - ϵ , al producirse una rotura instantánea. Además, el esfuerzo a rotura es superior a $V_e = 0.1$ cm/min, mientras que la relación de estirado final es análoga para ambas velocidades.

Tabla 4.7
Propiedades mecánicas en tracción para el P7MB-QN₂

T_e (°C)	V_e (cm/in)	E (MPa)	σ_Y (MPa)	λ_Y	σ_{rot}^N (MPa)	λ_{final}
23	0.1	804	-	-	16.9	1.03*
	1	842	-	-	18.0	1.03*
40	10	244	-	-	12.2	1.06*
65	10	155	11.4	1.16	8.3	1.97*
80	10	129	11.6	1.08	8.1	1.40*

*Rotura

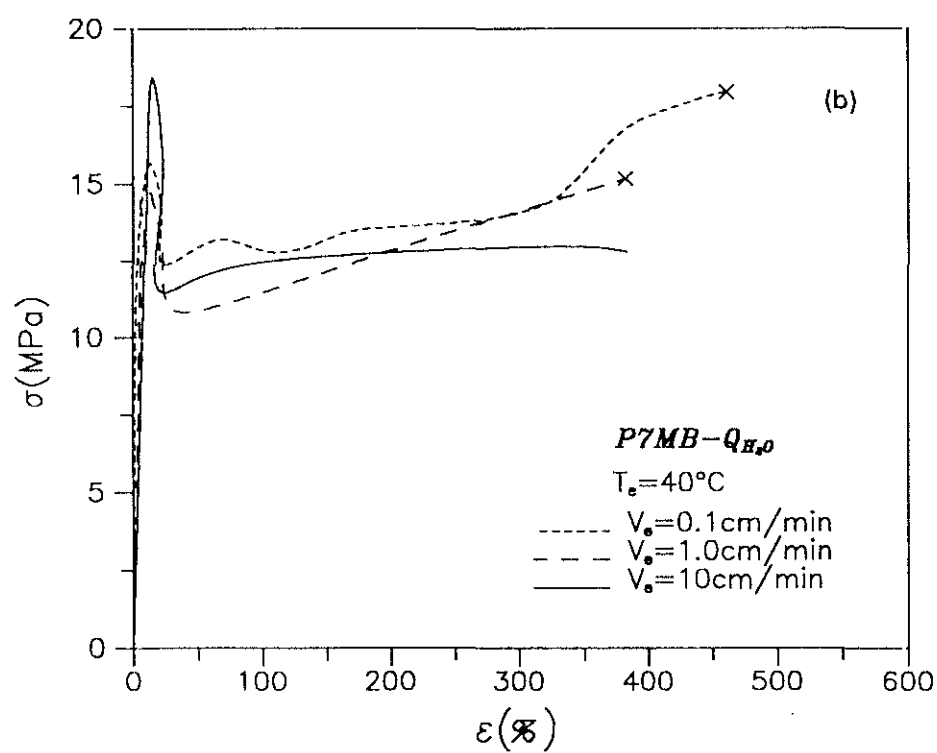
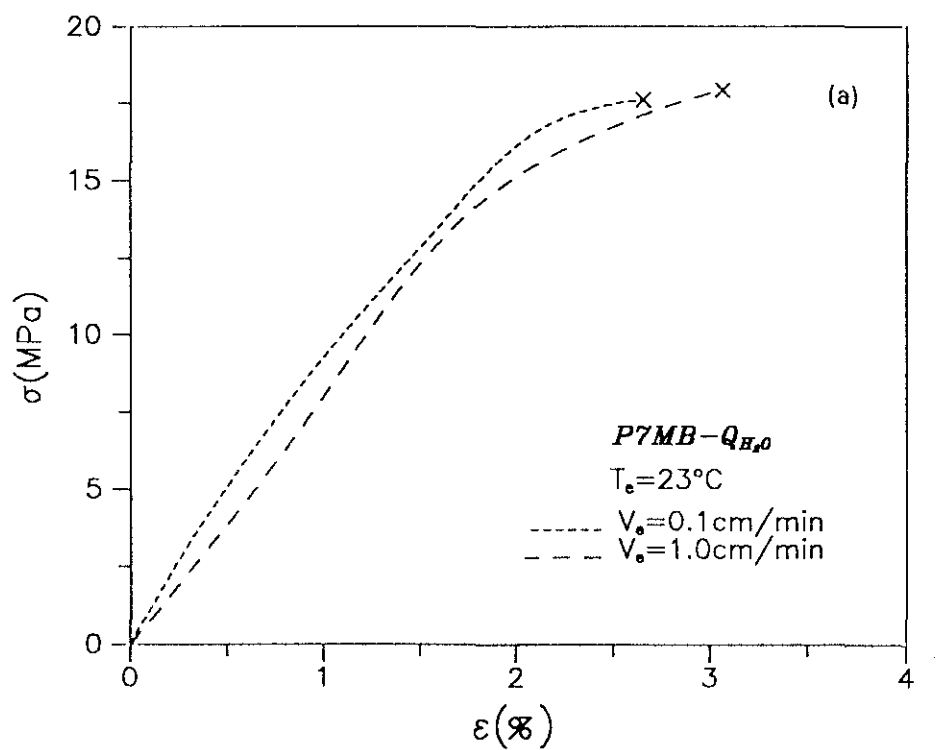


Fig. 4.13. Curvas esfuerzo-deformación del P7MB-QH₂O, a 23°C (a) y 40°C (b), a diferentes velocidades de estirado.

En los procesos de deformación a $T_g = 40^\circ\text{C}$, que es la región de la transición vítrea, existe una influencia muy marcada del tiempo de estabilización de la temperatura en la probeta dentro de la cámara termostática, así como de su espesor. De este modo, tiempos cortos de estabilización o probetas delgadas (con mayor concentración relativa de defectos) dan lugar a roturas del material prácticamente inmediatas. La Fig. 4.13b recoge las curvas esfuerzo-deformación de muestras del P7MB-QH₂O estiradas a 40°C a diferentes velocidades. En esta figura se observa que la deformación tiene lugar a través de cuello, que se propaga a lo largo de toda la muestra, ya que la velocidad de propagación del cuello, así como su intensidad, dependen de la velocidad de estirado, siendo mayor y más acusado cuando la velocidad de estirado aumenta. Así, el valor del esfuerzo en el punto de fluencia, σ_Y , es mayor para $V_e = 10$ cm/min que para $V_e = 0.1$ y 1 cm/min, en las que se puede considerar σ_Y prácticamente constante; mientras que λ_Y no presenta grandes cambios para las tres velocidades de estirado (Tabla 4.6). A su vez el módulo de Young aumenta al hacerlo la V_e de 0.1 a 1 cm/min, pero, disminuye a $V_e = 10$ cm/min. Esta disminución en el módulo a velocidad de estirado alta se debe al efecto del calentamiento producido por deformación³³ sobre el comportamiento $\sigma - \epsilon$ del polímero. Así, los resultados experimentales de Vincent³² y los de Marshall y Thompson³¹ demostraron que el calentamiento de la muestra durante la deformación, aunque no es responsable de la formación del cuello, influye en el proceso de estirado en frío. Experimentos más recientes de Adams y Farris⁴⁵, midiendo el calor generado durante el estirado en frío de polímeros amorfos a varias velocidades de deformación, mostraron que del 50 al 80% del trabajo mecánico se disipa como calor y el restante se almacena como incremento de la energía interna del sistema. Además se encontró que la fracción de trabajo disipado aumenta al hacerlo la velocidad de deformación; de modo que a bajas velocidades se encuentran condiciones de deformación casi isothermas, mientras que las altas velocidades de deformación dan lugar a condiciones de calentamiento adiabático. Por otra parte, la deformación final alcanzada tiende a disminuir al aumentar la V_e de 0.1 a 1 cm/min; no así a $V_e = 10$ cm/min debido a los efectos mencionados del calentamiento adiabático a esta velocidad.

Los procesos de estirado del P7MB-QH₂O a temperaturas superiores a la T_g se muestran en la Fig 4.14a y 4.14b para $T_g = 65^\circ\text{C}$ y 80°C , respectivamente. A altas temperaturas la deformación tiene lugar a través de cuello, aunque este es menos

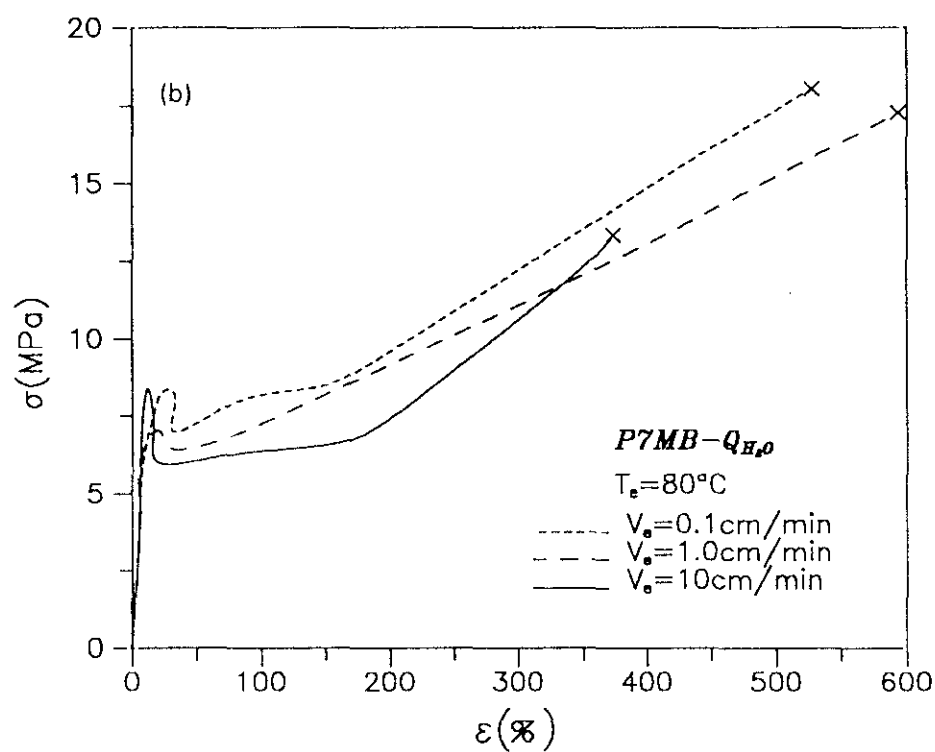
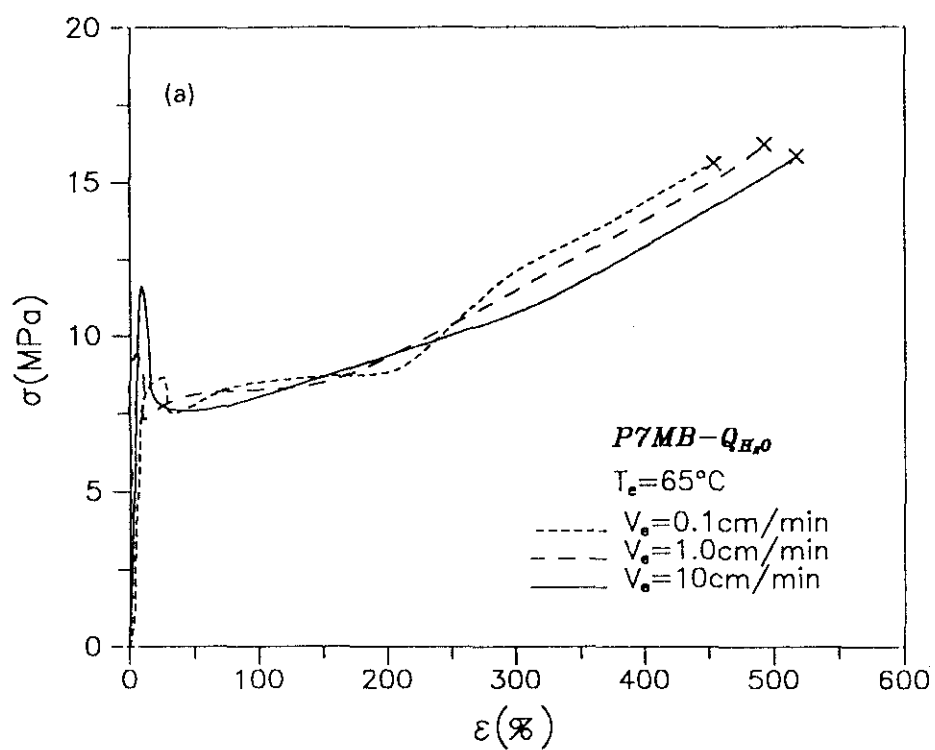


Fig. 4.14. Curvas esfuerzo-deformación del P7MB-QH₂O, a 65°C (a) y 80°C (b), a diferentes velocidades de estirado.

pronunciado que a temperaturas inferiores y se atribuye principalmente a la cristalinidad existente en el polímero, más que a su fase CL. Además, resulta importante señalar que a estas temperaturas el P7MB experimenta procesos de templado (ver capítulo 2), de tal modo que las muestras analizadas pueden ver aumentado su porcentaje cristalino. No obstante, este aumento de cristalinidad parece estar contrarrestado por el aumento simultáneo en la T_g , no detectándose en las curvas $\sigma - \epsilon$ obtenidas; aunque su efecto sí se hace evidente en los experimentos mecanodinámicos (apartado 4.3) realizados en las muestras estiradas a estas temperaturas, 65°C y 80°C, y por tanto, templadas. El módulo de Young (Tabla 4.6) aumenta al hacerlo la velocidad de estirado para ambas temperaturas, siendo su valor inferior para la temperatura mayor. Del mismo modo, el esfuerzo en el punto de flujo es mayor a $T_g = 65^\circ\text{C}$, aumentando al hacerlo la velocidad de estirado; mientras que a $T_g = 80^\circ\text{C}$ esta variación en V_e es menos definida. Por otro lado, en ambos grupos de curvas $\sigma - \epsilon$ se observa un efecto de endurecimiento por deformación y se detecta un ligero incremento en la λ final al aumentar la velocidad de estirado, para $T_g = 65^\circ\text{C}$.

Como ya se mencionó anteriormente, se realizó un subenfriamiento del polímero en N_2 líquido, P7MB-QN₂, cuyos diagramas esfuerzo-deformación se muestran en las Figs. 4.15 y 4.16 para $T_g = 23^\circ\text{C}$ y $T_g = 40^\circ\text{C}$, 65°C y 80°C, respectivamente. El comportamiento del P7MB-QN₂ tanto a 23°C como a 40°C corresponde al de un polímero frágil con bajas deformaciones a rotura (Tabla 4.7, $\lambda = 1.03^*$ y 1.06^*), si bien el módulo del Young disminuye sensiblemente a $T_g = 40^\circ\text{C}$. Al aumentar la temperatura, 65°C y 80°C, el polímero presenta un punto de fluencia aunque las deformaciones alcanzadas no son tampoco muy grandes. Además, el P7MB-QN₂ rompe antes a $T_g = 80^\circ\text{C}$ que a 65°C debido probablemente a defectos en las probetas, como consecuencia del subenfriamiento en N_2 .

Las Figs. 4.17a y b corresponden a comparaciones entre el P7MB-QH₂O y P7MB-QN₂, a temperaturas de estirado 40°C y 65°C respectivamente. En dichas figuras se observa la fragilidad tan acusada del P7MB-QN₂, comparada con el P7MB-QH₂O cuando la $T_g = 40^\circ\text{C}$ (Fig. 4.17a), mientras que en el estirado a 65°C la diferencia entre ambos proviene de una menor deformación final en el P7MB-QN₂ (Fig. 4.17b). Así pues, el método de subenfriamiento en N_2 líquido no resulta satisfactorio para mejorar las

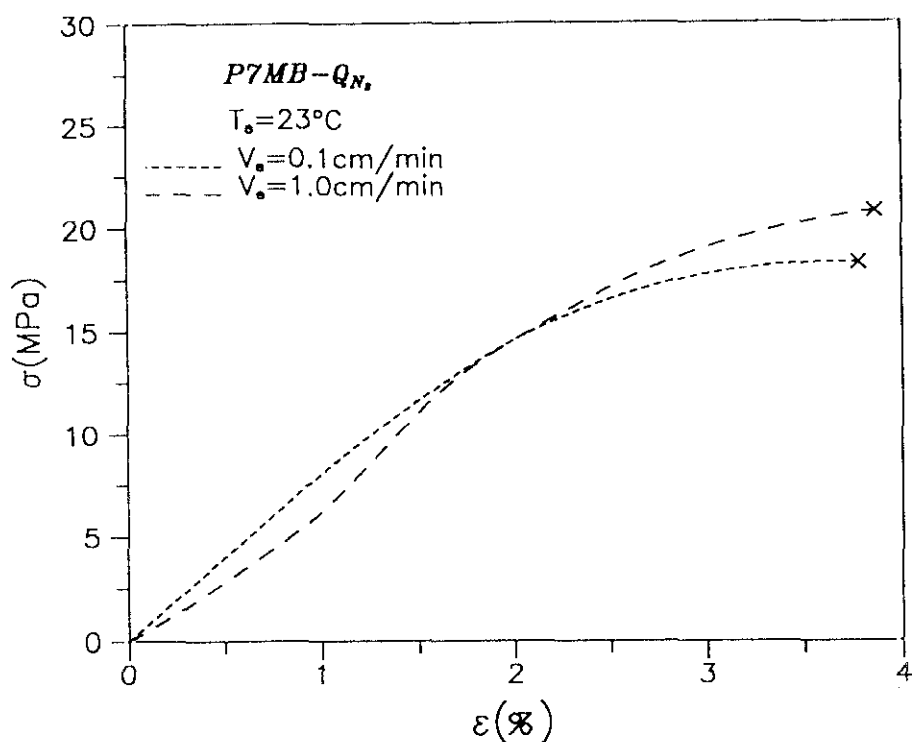


Fig. 4.15. Curvas esfuerzo deformación del P7MB-QN₂ a 23°C y diferentes velocidades de estirado.

propiedades mecánicas, ya que da lugar a defectos e imperfecciones en la estructura del material y hace que éste sea mucho más frágil. Cuando la $T_e = 23^\circ\text{C} < T_g$, el efecto de un subenfriamiento defectuoso se aprecia mucho menos porque ambos, P7MB-QH₂O y P7MB-QN₂, son frágiles y rompen de forma instantánea. Sin embargo, cuando la T_e es 40°C, 65°C o 80°C, las diferencias entre ambos subenfriamientos son claras, sobre todo a 40°C, puesto que a esta temperatura existe una sensibilidad muy marcada a cualquier defecto o inhomogeneidad en el material.

La influencia de la temperatura de estirado en la forma de las curvas $\sigma - \epsilon$ del P7MB-QH₂O, así como en la posición y valor del punto de fluencia, se muestra en las Figs. 4.18a y b para $V_e = 1$ cm/min y $V_e = 10$ cm/min, respectivamente. En ambas figuras se observa que el polímero pasa de ser frágil (a 23°C) a tener un comportamiento dúctil al aumentar la temperatura de estirado. Además, el valor del esfuerzo en el punto de flujo disminuye al aumentar la temperatura de estirado siendo esta disminución mayor al pasar de $T_e = 40^\circ\text{C}$ a 65°C y 80°C que entre estas dos últimas temperaturas. Respecto a la posición del punto de flujo, λ_f no experimenta variaciones significativas con la

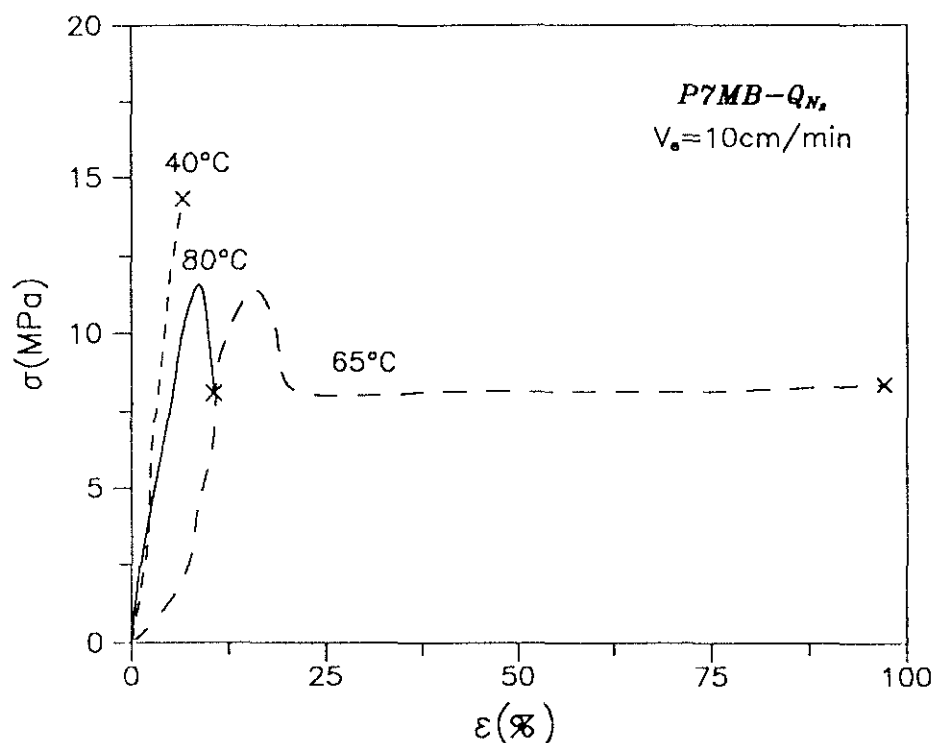


Fig. 4.16. Curvas esfuerzo-deformación del P7MB-QN₂ a diferentes temperaturas de estirado y velocidad de estirado constante.

temperatura de estirado (Tabla 4.6). La formación de cuello es más acusada a $V_e = 10$ cm/min; sin embargo la variación de la deformación no es tan clara como a 1 cm/min (Fig. 4.18b).

Finalmente, las Figs 4.19 y 4.20 recogen la variación de dos parámetros fundamentales de las curvas $\sigma - \epsilon$ del P7MB-QH₂O y P7MB-QN₂. En la Fig. 4.19a se observa que la caída del módulo tiene lugar cerca de la temperatura de transición vítrea del polímero ($\approx 40^\circ\text{C}$) de tal modo que el P7MB es un polímero rígido a temperatura ambiente. Por debajo de la T_g ($T_g = 23^\circ\text{C}$), la cristalinidad del P7MB-Q tiene sólo un ligero efecto sobre el módulo, ya que un vidrio tiene un módulo aproximadamente igual al de un cristal orgánico⁴⁶. De todos modos, la intensidad de la caída debido a la T_g sería mayor si el P7MB-Q no tuviera un componente cristalino. Al aumentar la temperatura de estirado se aprecia una disminución gradual del módulo, siendo menores las diferencias para las dos temperaturas mayores (65°C y 80°C), claramente por encima de la T_g del P7MB. Además, los módulos aumentan al hacerlo la V_e (Fig. 4.19b), con la mencionada excepción del efecto del calentamiento adiabático a $T_e = 40^\circ\text{C}$ y $V_e = 10$ cm/min.

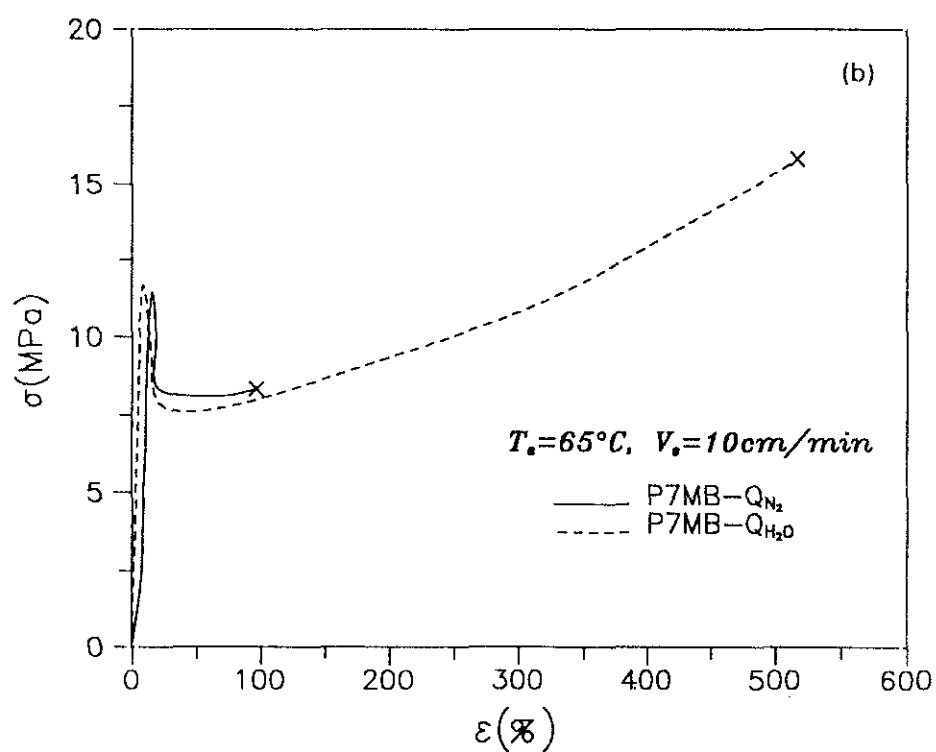
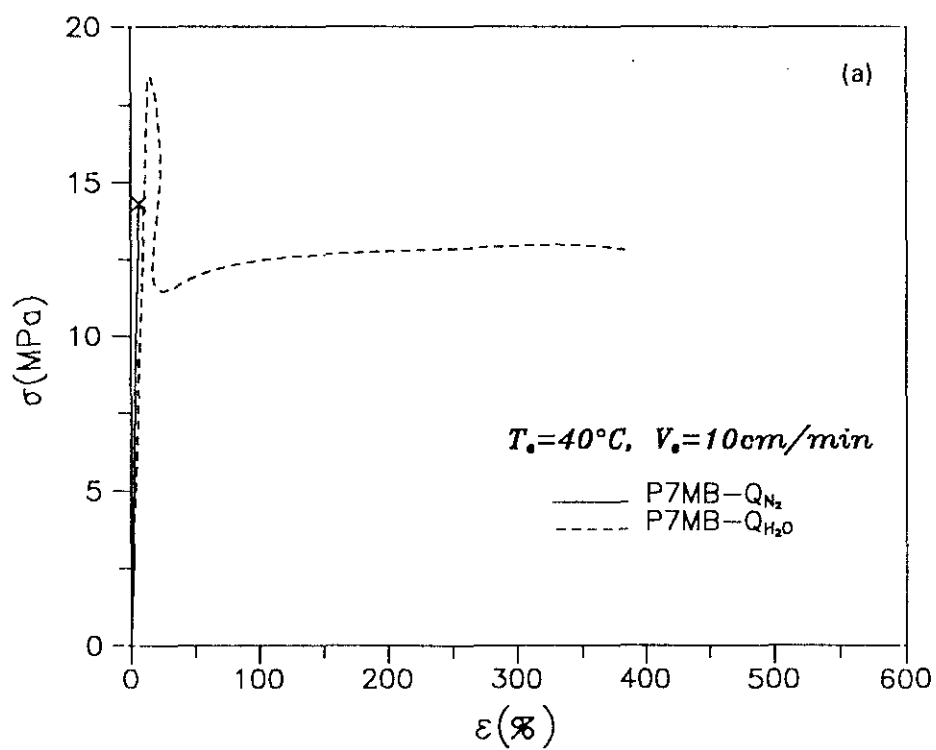


Fig. 4.17. Comparación del comportamiento σ - ϵ del P7MB- QH_2O y P7MB- QN_2 a 40°C (a) y 65°C (b).

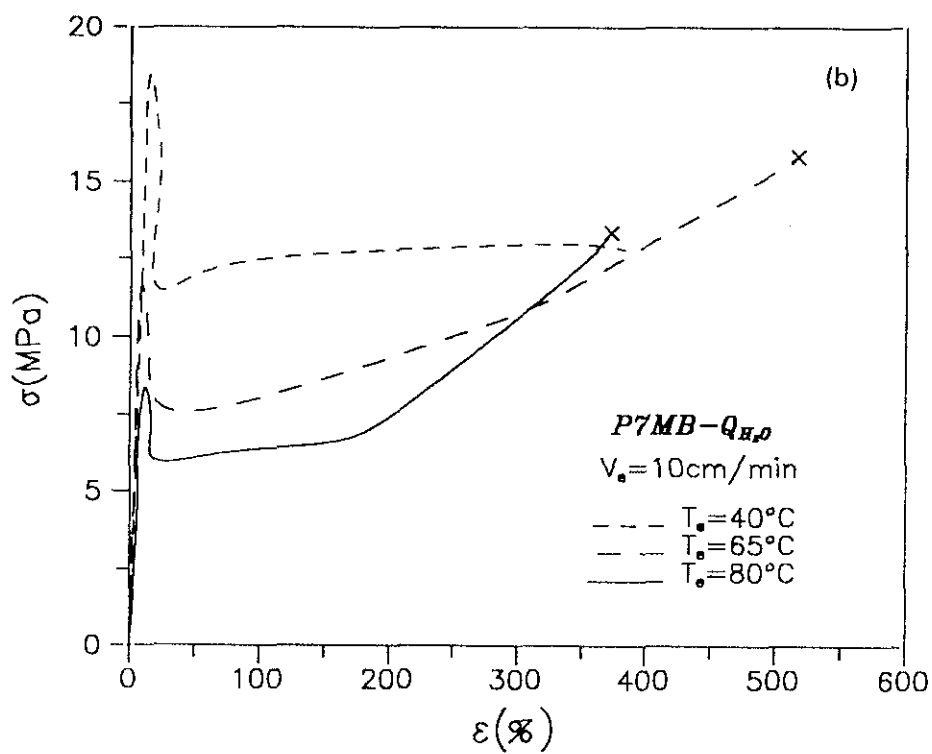
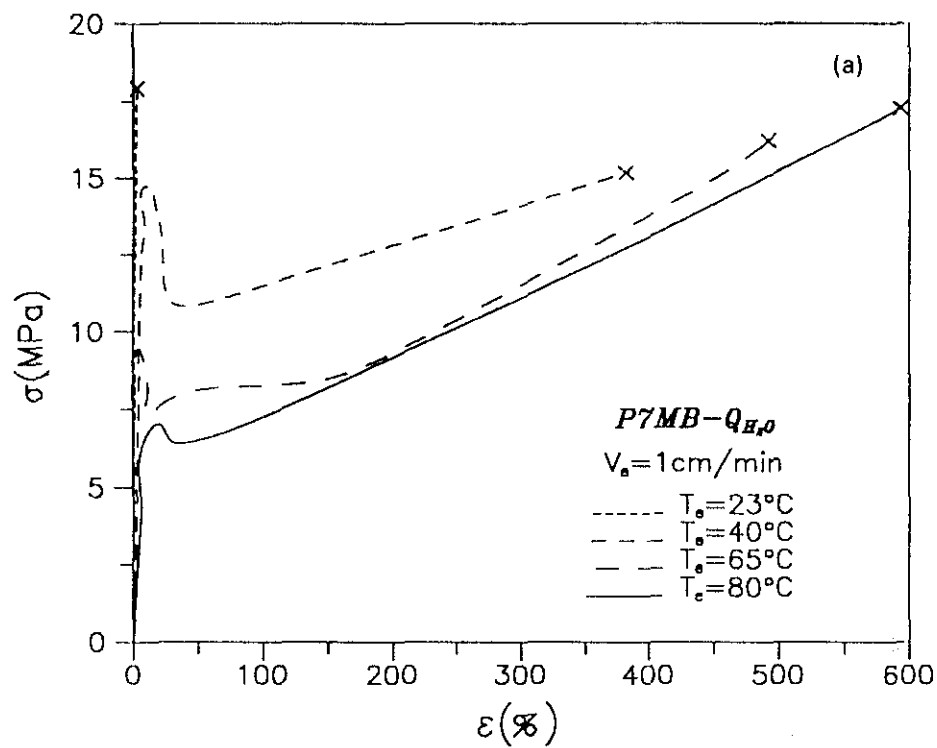


Fig. 4.18. Diagramas esfuerzo-deformación de muestras del P7MB-QH₂O estiradas a diferentes temperaturas, a $V_e = 1 \text{ cm/min}$ (a) y $V_e = 10 \text{ cm/min}$ (b).

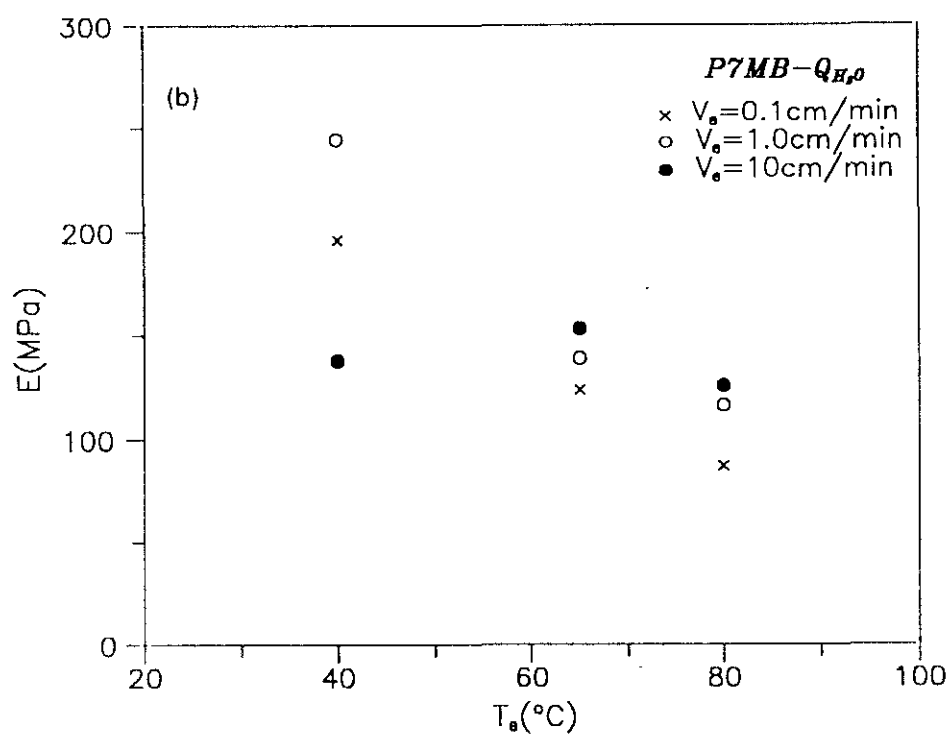
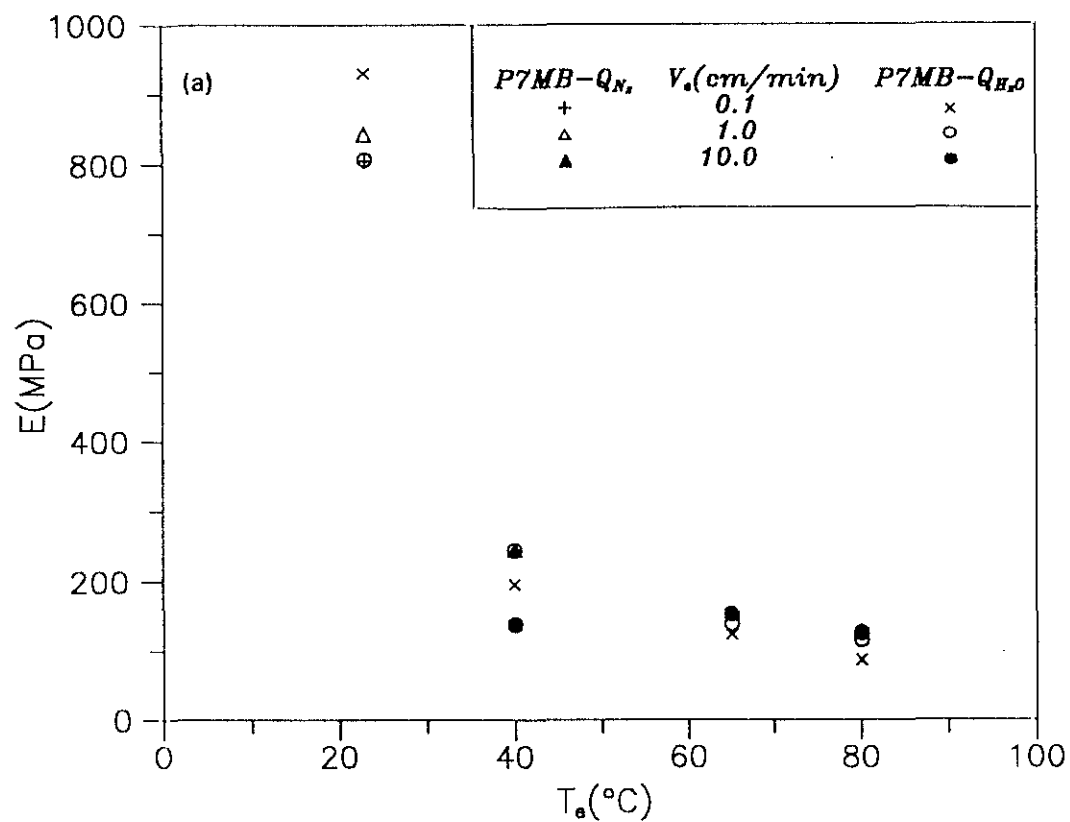


Fig. 4.19. (a) Variación del módulo de Young con la T_g para el $P7MB-QH_2O$ y $P7MB-QN_2$, a diferentes V_g . (b) Ampliación de la zona de bajos módulos para el $P7MB-QH_2O$.

El esfuerzo en el punto de flujo, σ_Y , de los polímeros es muy dependiente de la temperatura y velocidad de estirado. La variación de σ_Y con la temperatura de estirado para el P7MB-Q se muestra en la Fig. 4.20 en la que dicha variación se ha ajustado a una línea recta para $V_e = 1 \text{ cm/min}$ y $V_e = 10 \text{ cm/min}$. En esta figura se observa que σ_Y disminuye al aumentar la temperatura de estirado para cada V_e y esta disminución es más acusada al pasar de $T_e = 40^\circ\text{C}$ a 65°C y 80°C , que entre estas dos últimas temperaturas. Asimismo, σ_Y aumenta al hacerlo la velocidad de estirado, siendo este efecto mayor para $V_e = 10 \text{ cm/min}$ a cada temperatura y también, menos acusado cuando la $T_e = 80^\circ\text{C}$. Esta variación observada sigue la norma general de que el σ_Y aumenta linealmente con la velocidad de deformación, de/dt , encontrándose en algunos casos²⁷ una variación logarítmica.

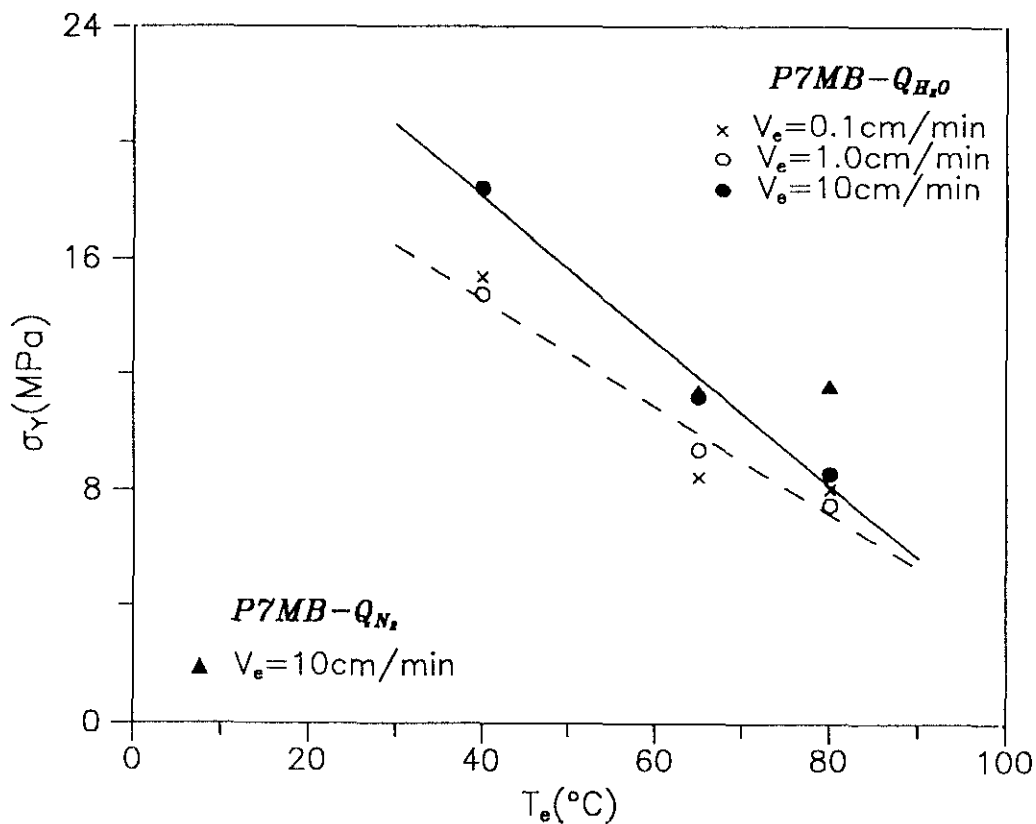


Fig. 4.20. Variación del esfuerzo en el punto de flujo con la temperatura de estirado, para el P7MB-Q a diferentes velocidades de estirado.

4.2.3.2 Propiedades mecánicas del poli[*p,p'*-bibenzoato de oxibis(trimetileno)]

La caracterización de la plancha utilizada para el estudio de las propiedades mecánicas del PDTMB-Q se realizó por difracción de RX y por DSC. El diagrama de RX del PDTMB-Q (Fig. 4.21a) muestra únicamente la presencia de la fase cristal líquido de este

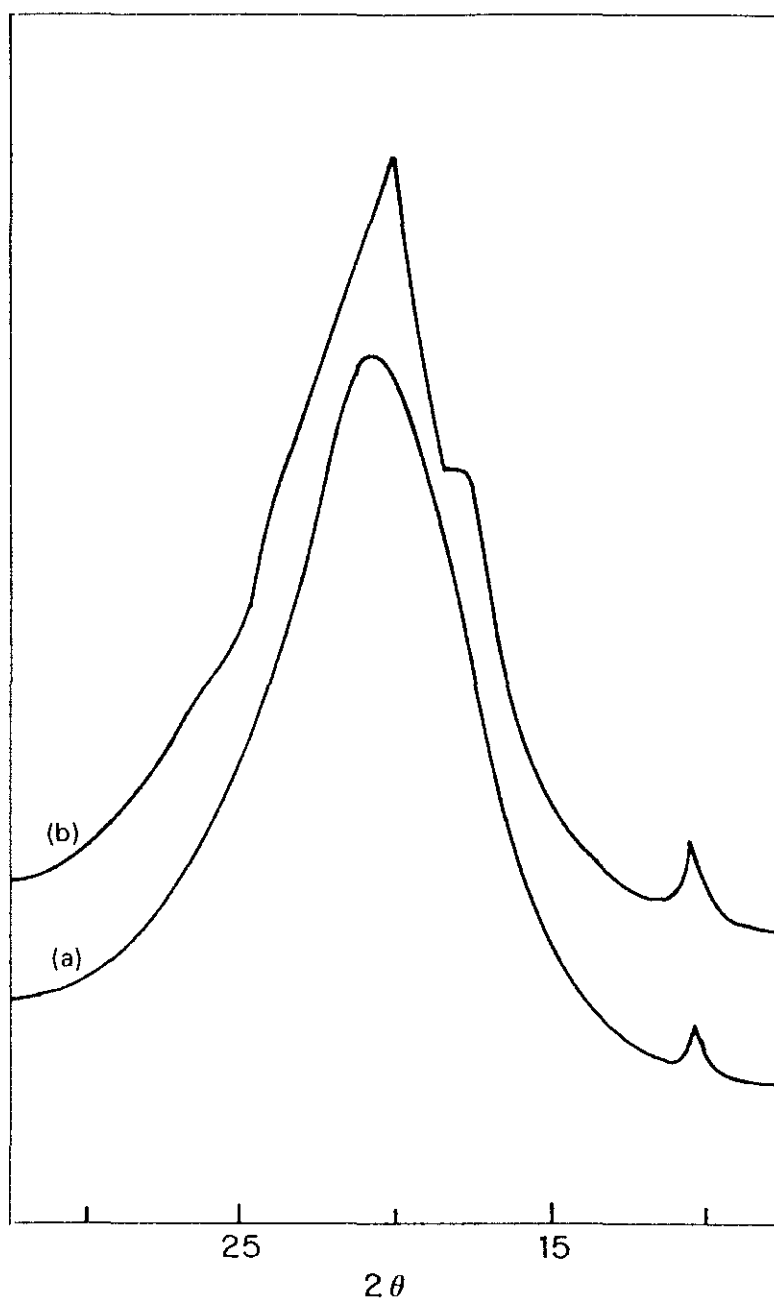


Fig.4.21. Diagramas WAXD del PDTMB-Q (a) y del PDTMB-largo t (b).

polímero, a diferencia del P7MB-QH₂O (Fig. 4.11a) en el que existe además un contenido cristalino. Esta posibilidad de obtener sólo la fase CL en el PDTMB-Q se debe a la lentitud del proceso de cristalización para este polímero (ver capítulo 2), en contraposición con la rápida cristalización del P7MB, y permite realizar el estudio del comportamiento mecánico del PDTMB en su estado CL puro. La correspondiente curva DSC del filme PDTMB-Q se muestra en la Fig. 4.22a, en la que se observa el pico de isotropización de la mesofase a la transición vítrea. El hecho de que ésta última esté por debajo de la temperatura ambiente, es responsable de que en este polímero tenga lugar un lento proceso de templado a temperatura ambiente, cuando las muestras se almacenan durante largos

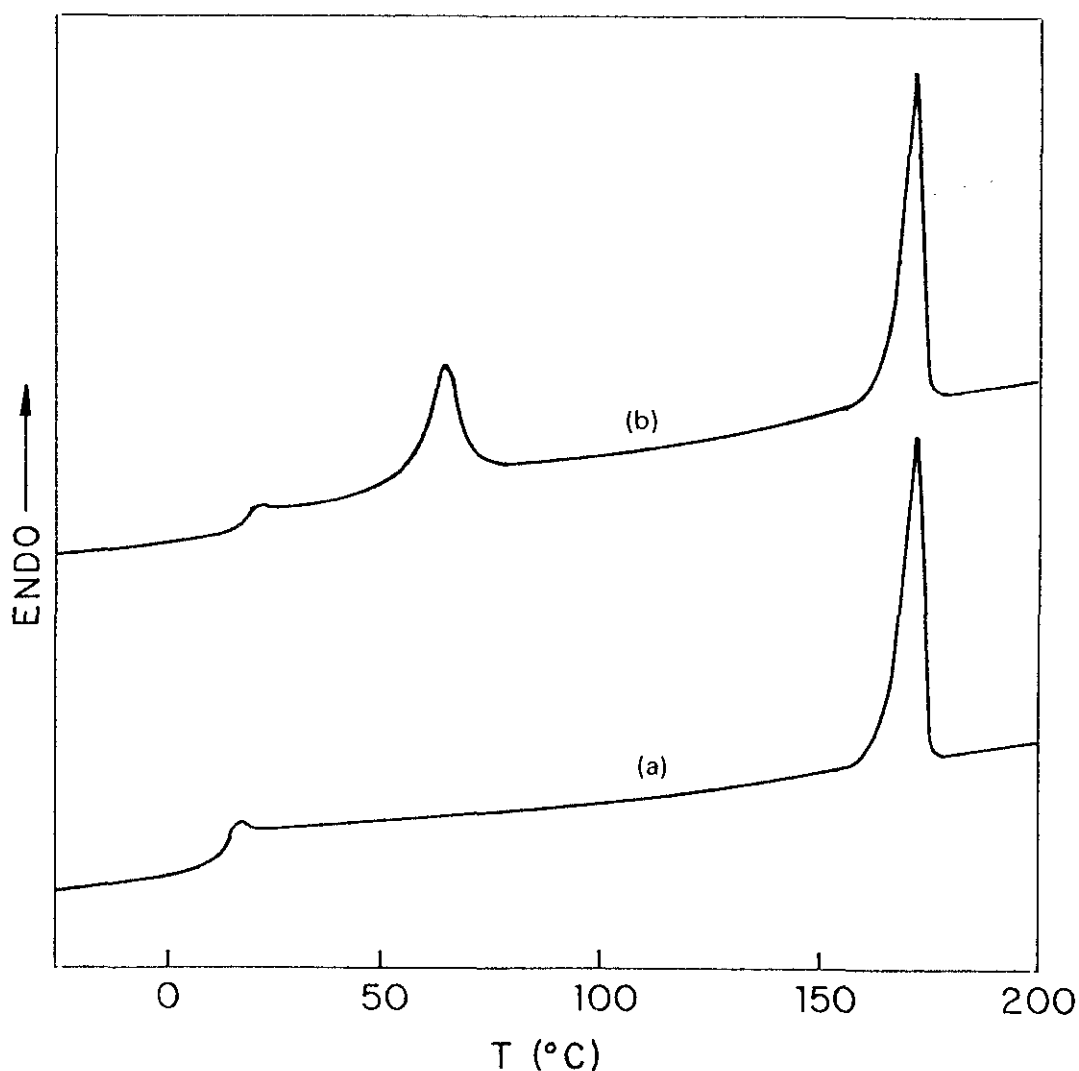


Fig. 4.22. Curvas DSC del PDTMB-Q a) y del PDTMB-largo t b).

períodos de tiempo. Así, la Fig. 4.21b muestra el diagrama de RX de una plancha del

PDTMB subenfriada que ha estado a temperatura ambiente durante, aproximadamente, dos años (PDTMB-largo t). Esta figura revela la existencia de contenido cristalino ($\alpha = 11\%$) en el PDTMB-largo t por efecto del templado a temperatura ambiente. A su vez, la curva DSC del PDTMB-largo t (Fig. 4.22b) presenta la transición correspondiente al cristal (CR→CL) y al cristal líquido (CL→I), además de la transición vítrea con un valor ($T_g = 18^\circ\text{C}$) ligeramente superior al PDTMB-Q, por efecto de la componente cristalina. Por consiguiente, los efectos del templado a temperatura ambiente en el PDTMB-Q requieren realizar el estudio de las propiedades mecánicas con planchas de polímero preparadas recientemente. No obstante, el estudio del comportamiento mecánico del PDTMB-largo t (así como de otra muestra, PDTMB-poco t, con menor cristalinidad) resulta de interés con objeto de analizar la influencia de esta cristalinidad residual sobre las propiedades mecánicas en comparación con las del PDTMB-Q con sólo fase de CL.

Por otra parte, todas las temperaturas de estirado elegidas en este estudio son superiores a la T_g del PDTMB-Q y PDTMB-largo t, por lo que no se estudiará el efecto de la T_g respecto a la T_e en el comportamiento mecánico de este polímero. Además, el efecto del templado sobre el comportamiento mecánico, a las temperaturas de estirado altas (65°C y 80°C), será prácticamente despreciable en el PDTMB-Q, ya que el proceso de templado requiere tiempos muy largos, mientras que en el P7MB-Q se trata de un proceso más rápido (ver capítulo 2).

Siguiendo la misma sistemática que para el P7MB, se recogen los resultados obtenidos para el PDTMB-Q y PDTMB-largo t en las Tablas 4.8 y 4.9, respectivamente, siendo valores medios de los diferentes ensayos realizados; mientras que las gráficas $\sigma - \epsilon$ corresponden a muestras concretas.

En la exposición que sigue a continuación, y puesto que todas las temperaturas de estirado se encuentran por encima de la T_g del PDTMB, se discutirá la variación con la V_e sólo para las $T_e = 40$ y 80°C . Los resultados encontrados para $T_e = 23$ y 65°C son análogos, con valores por encima y/o por debajo de las otras dos temperaturas y están reflejados en la Tabla 4.8, así como en los diagramas correspondientes a la variación con la temperatura de estirado.

Tabla 4.8
Propiedades mecánicas en tracción para el PDTMB-Q

T_e (°C)	V_e (cm/min)	E (MPa)	σ_Y (MPa)	λ_Y	σ_{rot}^N (MPa)	σ_{rot}^V (MPa)	λ_{final}
23	1	20	4.3	1.50	12.5	-	10.57*
	10	25	5.3	1.40	14.2	-	8.93*
40	0.1	20	2.5	1.41	-	-	9.02
	1	20	3.2	1.36	7.6	55.3	9.56 ^a
					-	-	9.95 ^b
	10	26	4.1	1.38	9.3	55.3	7.84 ^a
					11.9	103.9	9.00 ^b
65	1	12	2.5	1.45	6.9	65.0	10.35*
					-	-	9.79
	10	25	2.7	1.38	6.9	60.3	8.90*
80	0.1	8	0.9	1.23	-	-	11.90
	1	13	1.8	1.36	5.6	49.0	11.75*
					-	-	11.05
	10	19	2.5	1.32	6.4	59.8	9.43*

*Rotura

^aFormación de un cuello

^bFormación de dos cuellos

Tabla 4.9

Propiedades mecánicas en tracción para el PDTMB-Q, templado a temperatura ambiente

PDTMB-poco t							
T_e (°C)	V_e (cm/min)	E (MPa)	σ_Y (MPa)	λ_Y	σ_{rot}^N (MPa)	σ_{rot}^V (MPa)	λ_{rot}
23	1	77	6.5	1.44	12.4	-	9.46
	10	113	8.8	1.44	16.5	-	9.42
PDTMB-largo t							
40	1	130	8.5	1.15	5.9	27.1	2.94
	10	120 ^a	9.4	1.14	9.1	33.3	6.25
80	1	18	2.0	1.32	4.3	52.5	10.46

^aCalentamiento adiabático

En el proceso de estirado del PDTMB-Q a 40°C (Fig. 4.23) se ha encontrado que la deformación a $V_e = 1$ y 10 cm/min puede tener lugar a través de la formación de uno (Fig. 4.23a) o dos cuellos (Fig. 4.23b), observándose que el estirado mediante formación de dos cuellos conduce a mayores alargamientos finales (Tabla 4.8). Independientemente de este hecho, el valor del esfuerzo en el punto de flujo, σ_Y , aumenta al hacerlo la velocidad de estirado, a la vez que la fluencia se alcanza a relaciones de estirado, λ_Y , menores (Tabla 4.8). Por su parte, el módulo de Young aumenta ligeramente al aumentar la velocidad de estirado de $V_e = 0.1$ y 1 cm/min a $V_e = 10$ cm/min, encontrándose valores de E bastante bajos. Además, parece ser que al aumentar la V_e se alcanzan menores deformaciones, ya que a $V_e = 0.1$ cm/min la muestra no llegó a romper. Por último, se debe señalar que a esta temperatura ($T_e = 40^\circ\text{C}$) se realizaron ensayos a diferentes λ (Fig. 4.24), observándose una buena reproducibilidad en los resultados obtenidos.

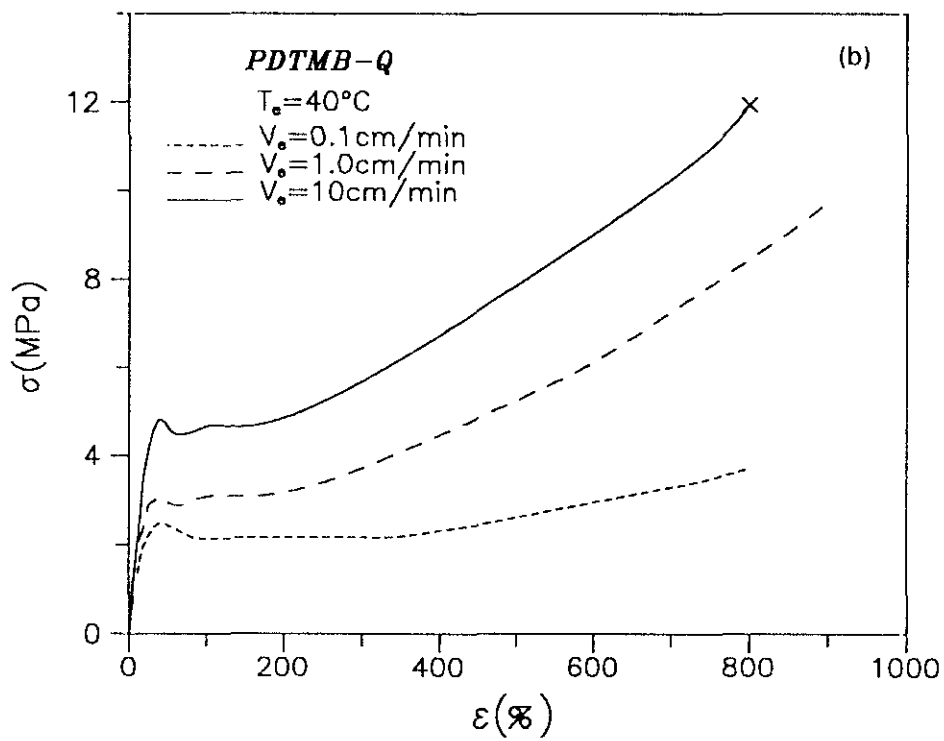
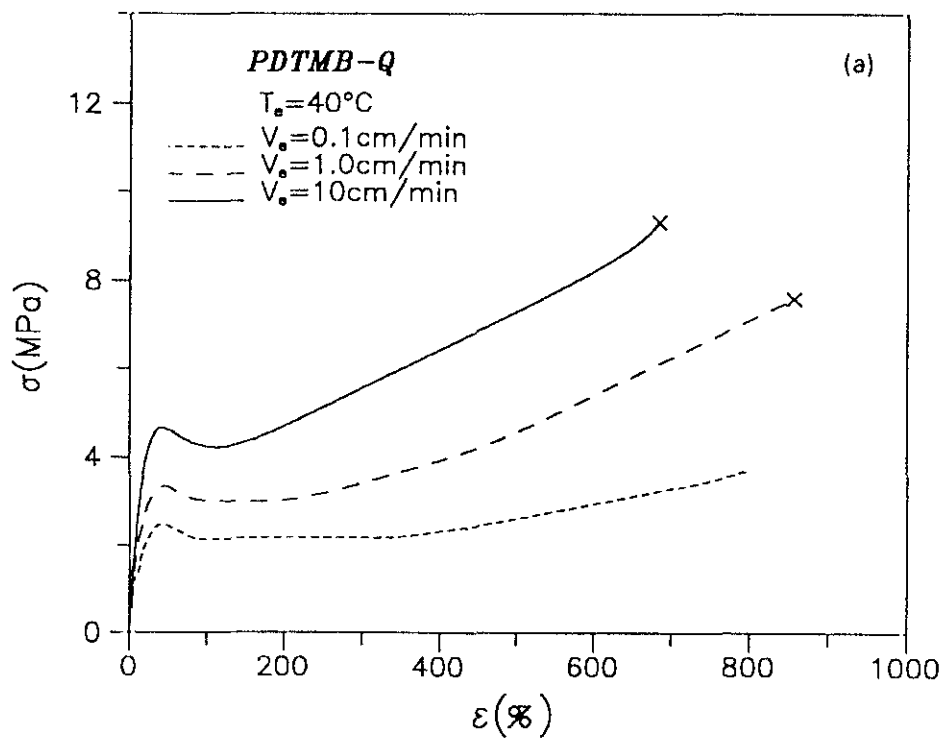


Fig. 4.23. Curvas esfuerzo-deformación del PDTMB-Q, a 40°C y diferentes velocidades de estirado. (a) Formación de un cuello, (b) Formación de dos cuellos.

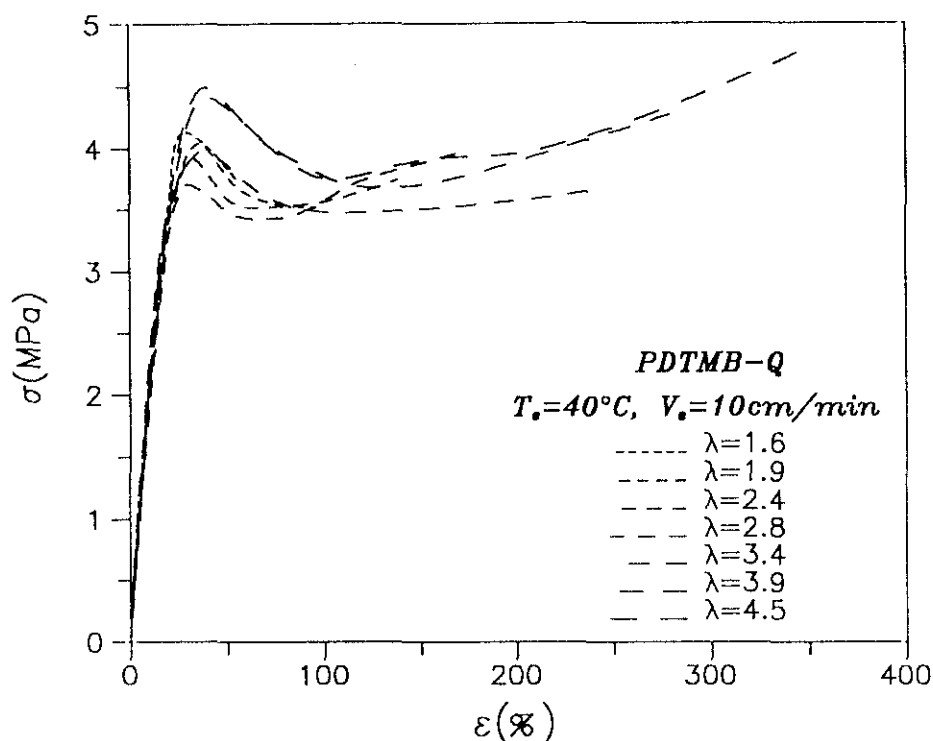


Fig. 4.24. Curvas esfuerzo-deformación de muestras del PDTMB-Q estiradas a distintas λ , a 40°C y $V_e = 10\text{ cm/min}$.

El proceso de deformación del PDTMB-Q a $T_e = 80^\circ\text{C}$ (Fig. 4.25) tiene lugar a través de cuello, siendo la intensidad de éste bastante sensible a la velocidad de estirado. Así, el comportamiento dúctil del PDTMB-Q con formación de cuello a $V_e = 1$ y 10 cm/min , se transforma en un comportamiento casi elastomérico (con deformación homogénea, sin cuello) para la velocidad de estirado mas baja $V_e = 0.1\text{ cm/min}$. Consecuentemente, el módulo de Young y el esfuerzo en el punto de fluencia, σ_Y , a esta última velocidad son muy bajos, aumentando ambos al hacerlo la velocidad de estirado (Tabla 4.8). Además las deformaciones mayores se alcanzan al disminuir la velocidad de estirado (Tabla 4.8, λ final).

Los resultados expuestos para el PDTMB-Q en fase de CL ponen de manifiesto su comportamiento mecánico intermedio entre el de los polímeros amorfos y el de los cristalinos. Así, el proceso de deformación del PDTMB-Q tiene lugar a través de la formación de cuello a $T_e > T_g$, al igual que en polímeros semicristalinos. Por otra parte, experimenta una deformación prácticamente homogénea, como los polímeros amorfos, al aumentar la temperatura y disminuir la velocidad de estirado. En polímeros amorfos la

deformación es homogénea a todas las temperaturas por encima de la T_g del polímero, mientras que la presencia de la fase cristalina da lugar a formación de cuello. Por ello podemos considerar a la fase cristal líquido del PDTMB-Q como una fase con características mecánicas intermedias entre las fases amorfa y cristalina de los polímeros convencionales.

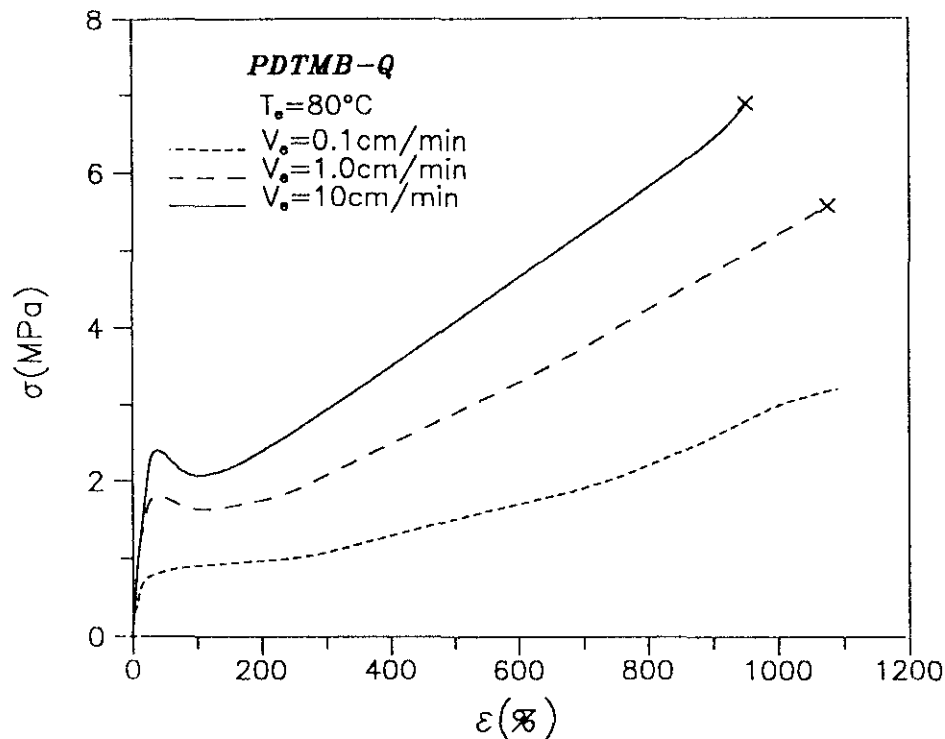


Fig. 4.25. Curvas esfuerzo-deformación del PDTMB-Q a 80°C y distintas velocidades de estirado.

Como se mencionó previamente y con objeto de analizar la influencia de la cristalinidad en el comportamiento mecánico del PDTMB en su estado CL (PDTMB-Q), se realizaron ensayos adicionales de muestras templadas a temperatura ambiente (PDTMB-poco t y PDTMB-largo t). Las curvas esfuerzo-deformación del PDTMB-poco t se muestran en la Fig. 4.26a, en donde se observa la formación de un cuello más acusado para $V_e = 10 \text{ cm/min}$. Asimismo, el esfuerzo en el punto de fluencia, σ_Y y en el punto de rotura, σ_{rot} , son mayores para $V_e = 10 \text{ cm/min}$; mientras que las respectivas relaciones de estirado, λ_Y y λ_{rot} , son similares para ambas velocidades de estirado (Tabla 4.9). Las curvas esfuerzo-deformación correspondientes al PDTMB-largo t están representadas en la Fig. 4.26b para dos temperaturas de estirado, observándose una diferencia clara entre ellas respecto a la intensidad del cuello, mucho más acusado para $T_e = 40^\circ\text{C}$. A esta

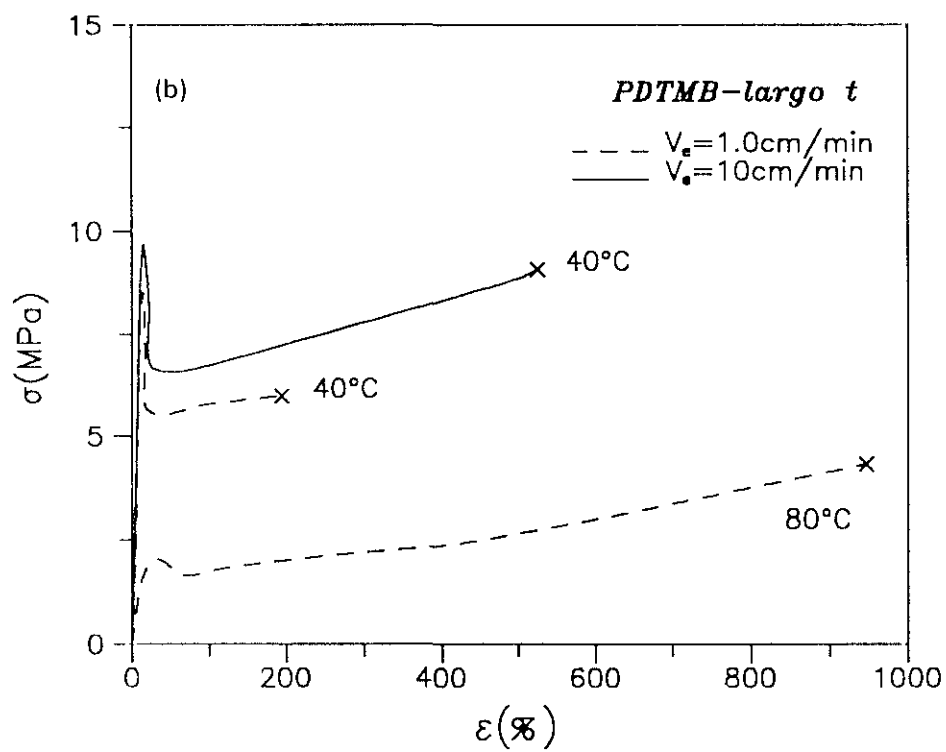
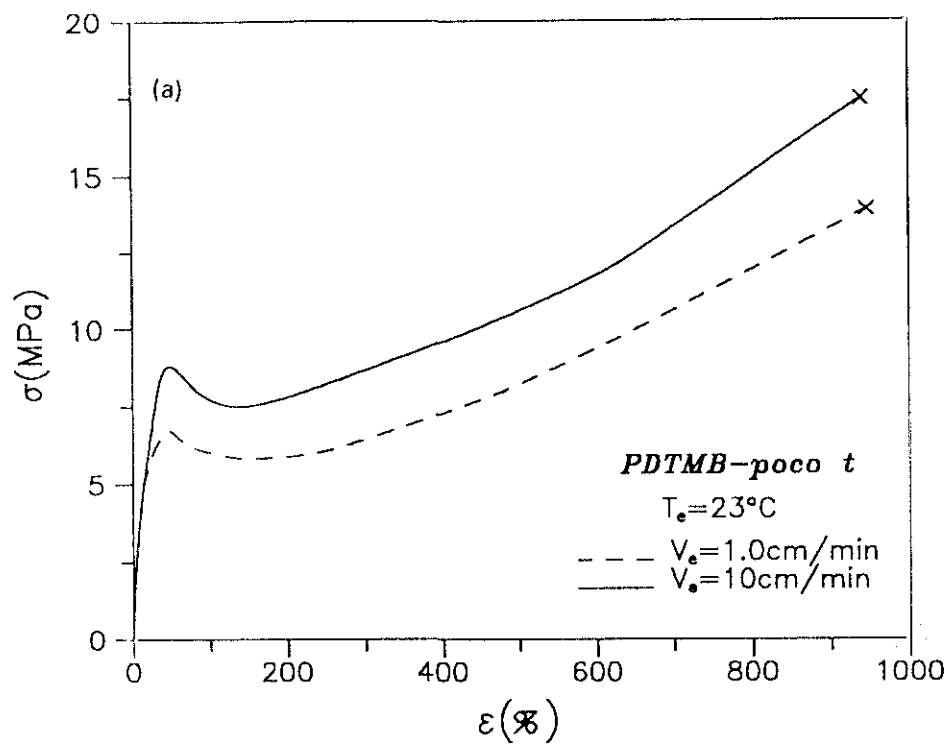


Fig. 4.26. Curvas esfuerzo-deformación del PDTMB-poco t (a) y del PDTMB-largo t (b), a las temperaturas indicadas y diferentes velocidades de estirado.

temperatura se detecta el efecto del calentamiento adiabático a $V_e = 1$ cm/min (Tabla 4.9). La comparación de los valores del módulo para el PDTMB-largo t a $T_e = 40^\circ\text{C}$ más altos que los encontrados para una temperatura inferior (23°C) en el PDTMB-poco t permite deducir la existencia de un menor contenido cristalino en esta última. Por último, la deformación final es menor para la mayor relación de estirado, al contrario del comportamiento en el PDTMB-Q. Este efecto en el PDTMB-largo t puede estar relacionado con la presencia de una parte cristalina, ya que al aumentar la relación de estirado se evitará los efectos de los microvacíos existentes en la estructura cristalina y por tanto se alcanzan mayores relaciones de estirado finales. Por otra parte, la gran diferencia encontrada para $T_e = 80^\circ\text{C}$ tiene otra explicación: a esta temperatura, como se observa en la Fig. 4.22b, ha tenido lugar la transformación CR→CL, por lo que esta muestra se ha convertido en PDTMB-Q, y realmente los resultados así lo demuestran.

La presencia de una fase cristalina en el PDTMB-poco y largo t da lugar a un comportamiento esfuerzo-deformación bastante diferente respecto al de la fase CL del PDTMB-Q (siempre que T_e sea inferior a $T_{\text{CR} \rightarrow \text{CL}} \approx 63^\circ\text{C}$), siendo las diferencias función del grado de cristalinidad. De este modo, la existencia de una pequeña cristalinidad en el PDTMB-poco t origina un aumento en el módulo, esfuerzo en el punto de fluencia y esfuerzo a rotura, respecto al PDTMB-Q, si bien la deformación a rotura es prácticamente la misma (Fig. 4.27). El efecto sobre las curvas $\sigma - \epsilon$ resulta más acusado para el PDTMB-largo t, que tiene una cristalinidad del 11 %. Así, el efecto de esta cristalinidad se pone de relieve en la Fig. 4.28a para $T_e = 40^\circ\text{C}$, en la que se observa la formación de un cuello más intenso para el PDTMB-largo t. Al aumentar la temperatura de estirado, $T_e = 80^\circ\text{C}$ (Fig. 4.28b), las diferencias entre las curvas $\sigma - \epsilon$ del PDTMB-largo t y PDTMB-Q son prácticamente insignificantes, observándose ligeras variaciones en el módulo y esfuerzo en el punto de fluencia (Tablas 4.9 y 4.8, respectivamente) así como en λ_Y y λ_{rot} ya que, como se ha comentado anteriormente, a 80°C ha tenido lugar la transformación CR→CL para esta muestra. Luego la influencia de la cristalinidad sobre el comportamiento $\sigma - \epsilon$ del PDTMB es más acusada cuanto mayor es el contenido cristalino y menor la temperatura del ensayo, reflejándose en un marcado aumento del módulo de Young y en una disminución significativa de la deformación final. De este modo, la cristalinidad añadida modifica la curva esfuerzo-deformación del polímero en su estado de CL de forma análoga a la de un polímero semicristalino comparada con el correspondiente amorfo, por encima

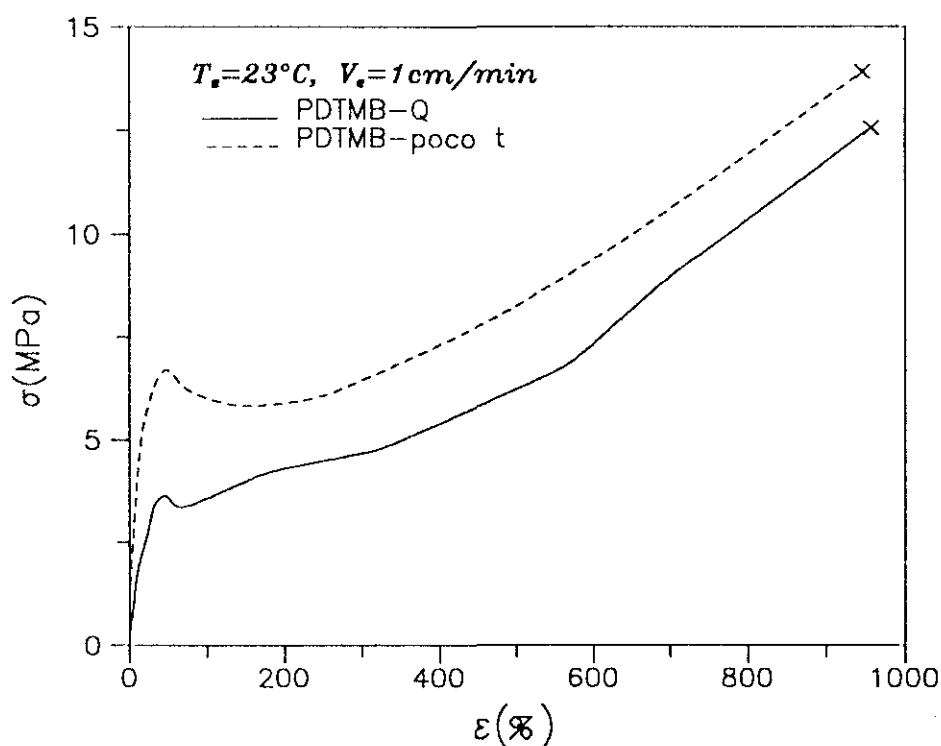


Fig. 4.27. Comparación del comportamiento esfuerzo-deformación del PDTMB-Q y PDTMB-poco t a 23°C.

de su T_g , en el que este efecto se ha descrito mediante dos mecanismos^{47,48}. Primero, los cristalitas actúan entrelazando segmentos de muchas moléculas. Segundo, los cristalitas tienen un módulo muy alto comparado con las partes amorfa y cristal líquido, de tal modo que se comportan como rellenos rígidos dentro de una matriz amorfa o de cristal líquido. Así, el módulo aumenta rápidamente con el grado de cristalinidad. Además entre la T_g y el punto de fusión, la variación del módulo tiene una apreciable pendiente negativa²⁷. Este efecto se ha mostrado en el PDTMB-largo t (Tabla 4.9), en donde al aumentar la temperatura de estirado de 40°C a 80°C se observa una caída acusada en el valor del módulo de Young; de tal modo que a $T_g = 80^\circ\text{C}$ el comportamiento mecánico del PDTMB-largo t es similar al encontrado para el PDTMB-Q (Fig. 4.28b). Este cambio gradual en el módulo se debe parcialmente a alguna fusión de cristalitas pequeños o imperfectos por debajo del punto de fusión y, en parte, es también debido a una pérdida de estructura como resultado de la expansión térmica²⁷.

El comportamiento mecánico del PDTMB-Q en función de la temperatura de estirado se muestra en los diagramas σ - ϵ de las Figs. 4.29 y 4.30 para $V_e = 0.1$ cm/min y $V_e = 1$ y 10 cm/min, respectivamente. El aumento de la T_g a la velocidad de estirado

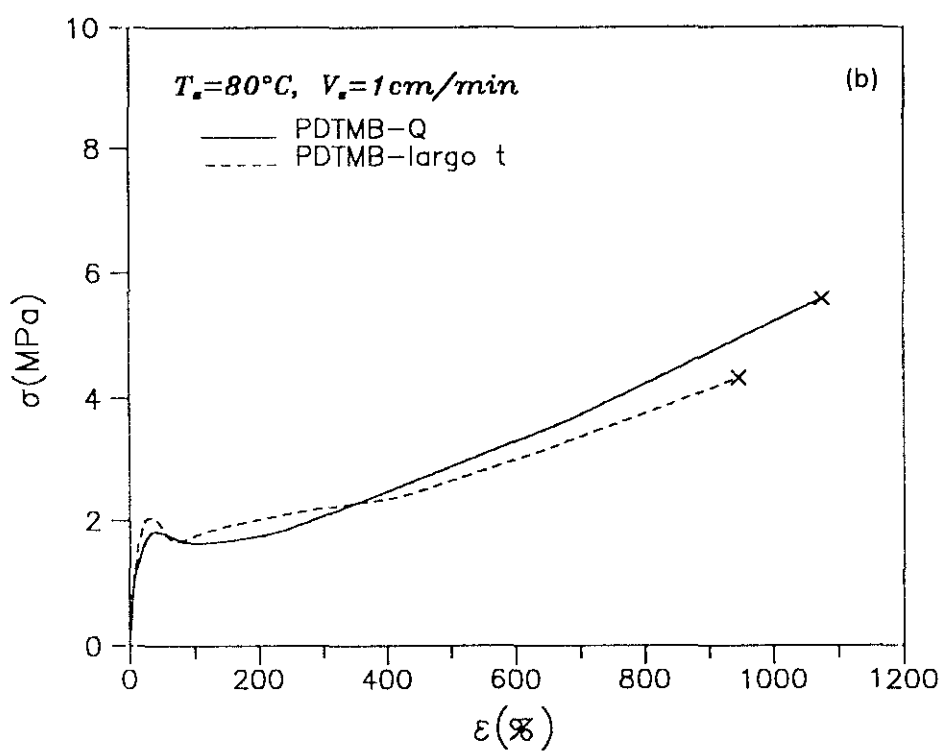
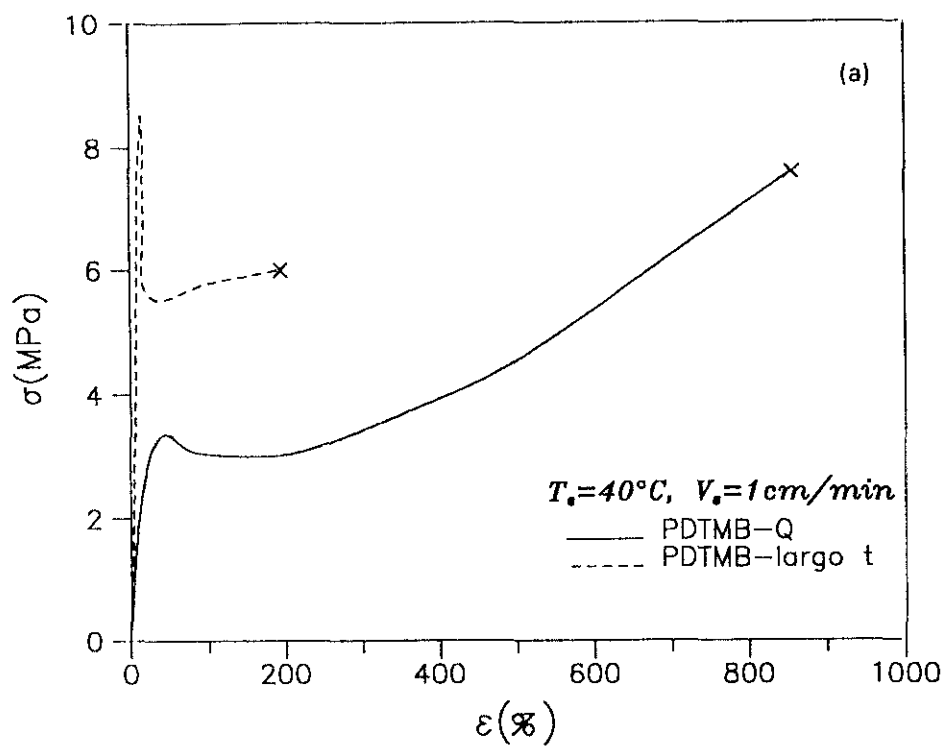


Fig. 4.28. Comparación del comportamiento esfuerzo-deformación del PDTMB-Q y PDTMB-largo t, a 40°C (a) y 80°C (b).

más baja (Fig. 4.29) se traduce en un proceso de deformación homogéneo en el PDTMB-Q. A las otras dos velocidades, el efecto de la temperatura de estirado se hace más pronunciado a $V_e = 10$ cm/min. No obstante, en ambos casos se observan variaciones en el módulo de Young y esfuerzo de fluencia por efecto de la T_e ; no así en las deformaciones finales y en el punto de flujo, λ_f (Tabla 4.8).

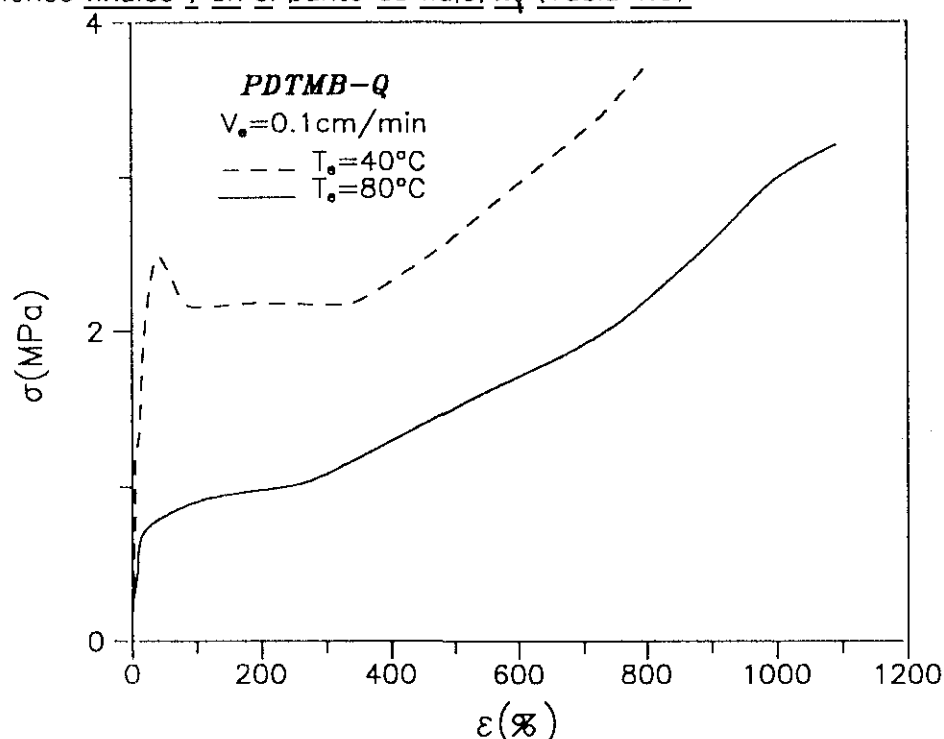


Fig. 4.29. Diagramas esfuerzo-deformación de muestras del PDTMB-Q estiradas a 40°C y 80°C , a $V_e = 0.1$ cm/min.

Finalmente, la variación de dos parámetros fundamentales de los diagramas $\sigma - \epsilon$ de las distintas muestras estudiadas del PDTMB se muestran en las Figs. 4.31 y 4.32. la gráfica módulo vs temperatura (Fig. 4. 31a) pone de manifiesto el incremento acusado en el valor del módulo de Young por efecto de pequeños contenidos cristalinos en el PDTMB-poco t y PDTMB-largo t si bien es cierto que para $T_e = 80^\circ\text{C}$ los módulos se igualan, al haber tenido lugar la transformación $\text{CR} \rightarrow \text{CL}$. Así, el PDTMB-Q en su estado CL puro presenta módulos bastante bajos, lo cual indica la baja resistencia a la deformación de la fase CL, responsable de que los procesos de deformación sean más homogéneos y con mayores deformaciones finales en el PDTMB-Q, comparados con los observados cuando existe cristalinidad en el polímero. A su vez, los valores del módulo del PDTMB-Q disminuyen al hacerlo la velocidad de estirado, además de experimentar también una

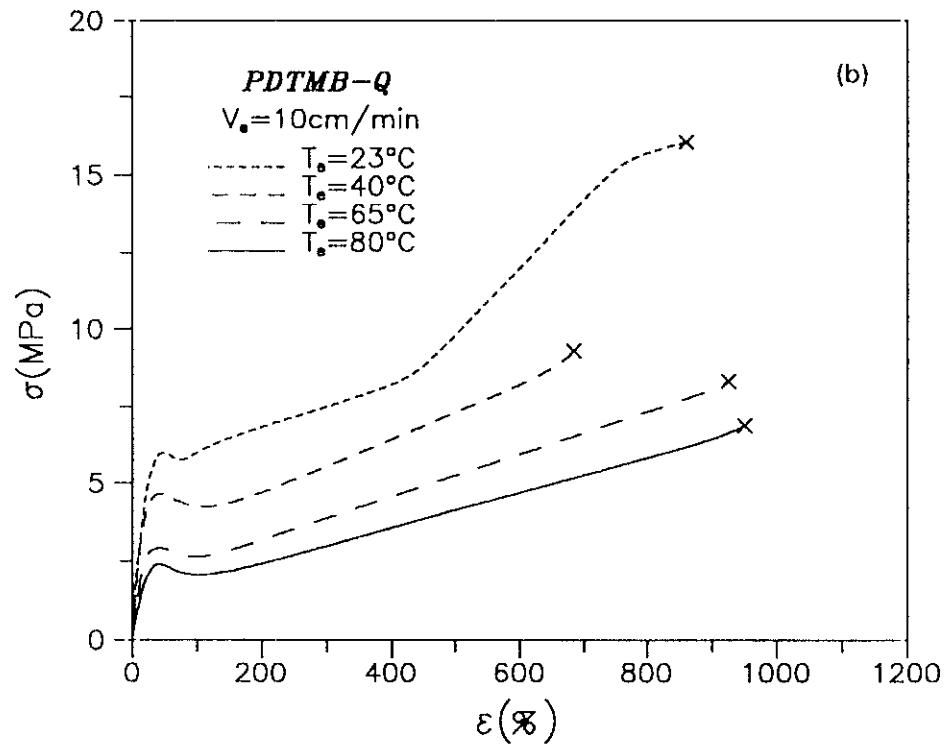
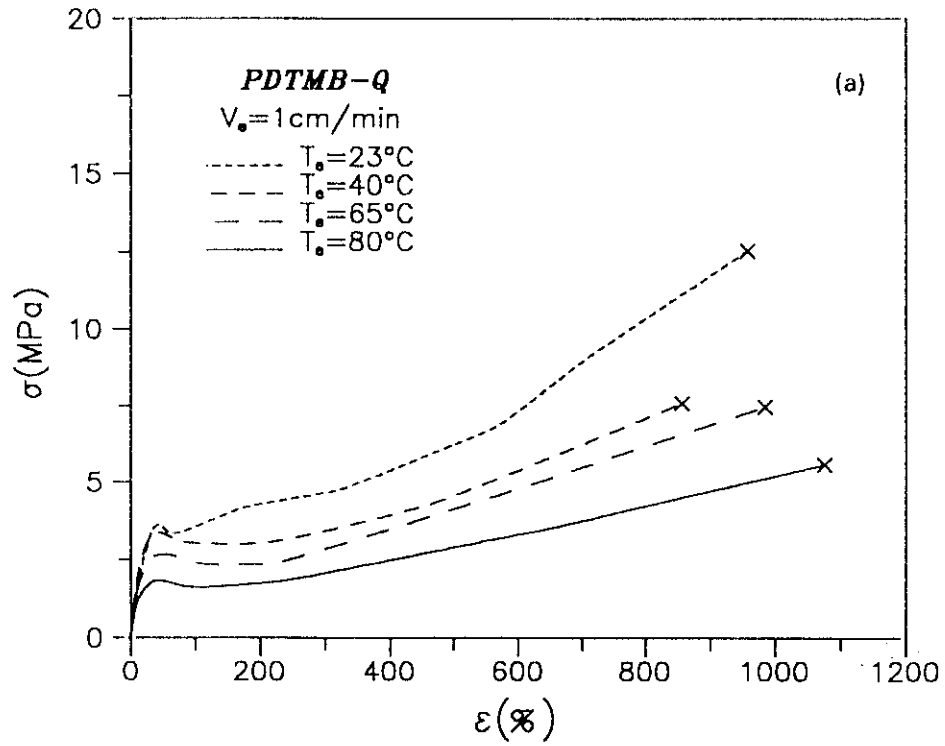


Fig. 4.30. Diagramas esfuerzo-deformación de muestras del PDTMB-Q estiradas a diferentes temperaturas, a $V_e = 1 \text{ cm/min}$ (a) y $V_e = 10 \text{ cm/min}$ (b).

disminución para cada V_e al aumentar la temperatura de estirado (Fig. 4.31b). En esta Fig. se aprecia que para $V_e = 1$ cm/min la disminución del módulo se produce al pasar de $T_g = 40^\circ\text{C}$ a 65°C , siendo, por cada parte, aproximadamente constante para las dos temperaturas inferiores y superiores. Para $V_e = 10$ cm/min la disminución del módulo de Young se da al pasar de $T_g = 65^\circ\text{C}$ a 80°C . Esta disminución puede ser debida a la desaparición de un pequeñísimo número de núcleos cristalinos, que se habrían formado en las pocas horas transcurridas entre el subenfriado de la muestra y su análisis en el dinamómetro, y que desaparecerían precisamente entre 60 y 70°C (Fig.4.22b) si bien es cierto que en el calorímetro no se detecta esta transición CR→CL para tiempos de templado inferiores a 24 horas. Por último, cuando la $T_g = 80^\circ\text{C}$ y la $V_e = 0.1$ cm/min, tiene lugar una disminución del módulo, correspondiéndose con el comportamiento casi elastomérico observado en el PDTMB-Q.

La variación del esfuerzo en el punto de fluencia, σ_Y , con la temperatura y velocidad de estirado, para las diferentes muestras estudiadas del PDTMB, se muestra en la Fig. 4.32. En esta Fig. se aprecia el aumento en el valor de σ_Y por efecto de la cristalinidad en las muestras PDTMB-poco t y PDTMB-largo t para las T_g inferiores. La variación de σ_Y con la temperatura de estirado en el PDTMB-Q se ha ajustado a una línea recta para $V_e = 1$ cm/min y $V_e = 10$ cm/min, observándose que σ_Y disminuye al aumentar la temperatura para cada velocidad de estirado. Asimismo, σ_Y disminuye al disminuir la velocidad de estirado, de una manera análoga para cada T_g , presentando el valor más bajo para $V_e = 0.1$ cm/min y $T_g = 80^\circ\text{C}$. Además, el esfuerzo de fluencia del PDTMB-largo t experimenta una marcada disminución a $T_g = 80^\circ\text{C}$, haciéndose similar al encontrado para el PDTMB-Q debido a la transformación CR→CL.

El comportamiento mecánico descrito para el PDTMB-Q pone de nuevo de manifiesto las características intermedias del estado CL entre los estados amorfo y cristalino. De este modo, la fase CL presenta menor resistencia a la deformación que la fase cristalina, pero mayor que la amorfa, debido probablemente a que se parte de una estructura en el CL alineada en cierto modo, y además con menores restricciones de movilidad. Esta menor resistencia a la deformación en el estado CL conduce a un proceso de estirado casi homogéneo por encima de la T_g y da lugar a grandes deformaciones finales permitiendo obtener fibras con altas relaciones módulo/resistencia a la tracción. Por

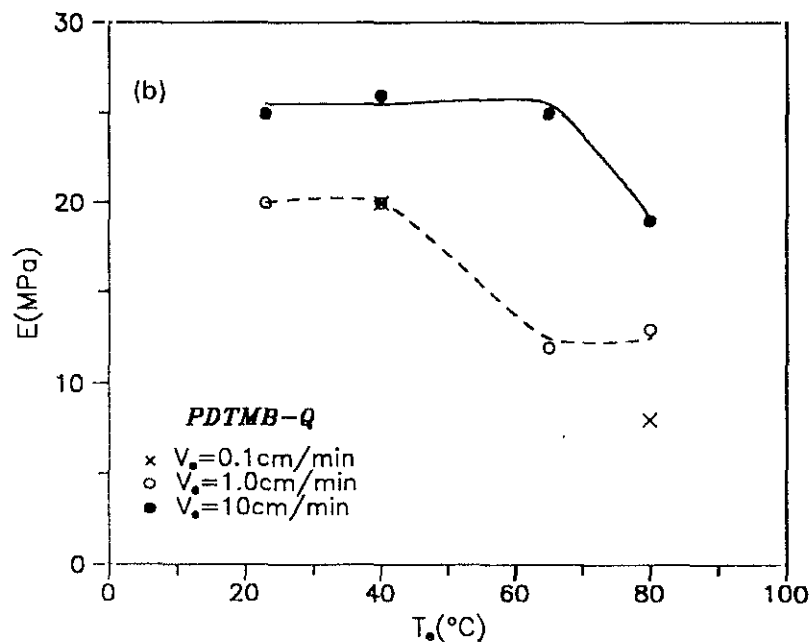
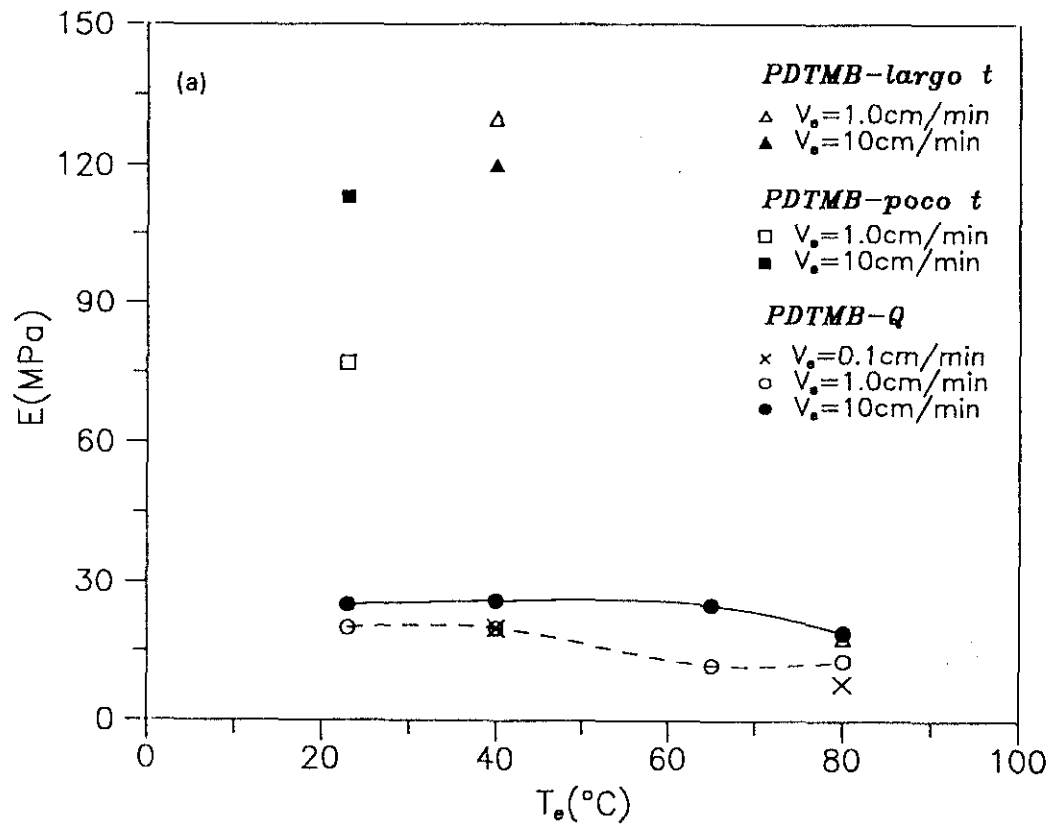


Fig. 4.31. (a) Variación del módulo de Young con la temperatura de estirado para las distintas muestras del PDTMB a diferentes velocidades de estirado. (b) Ampliación de la zona de bajos módulos para el PDTMB-Q.

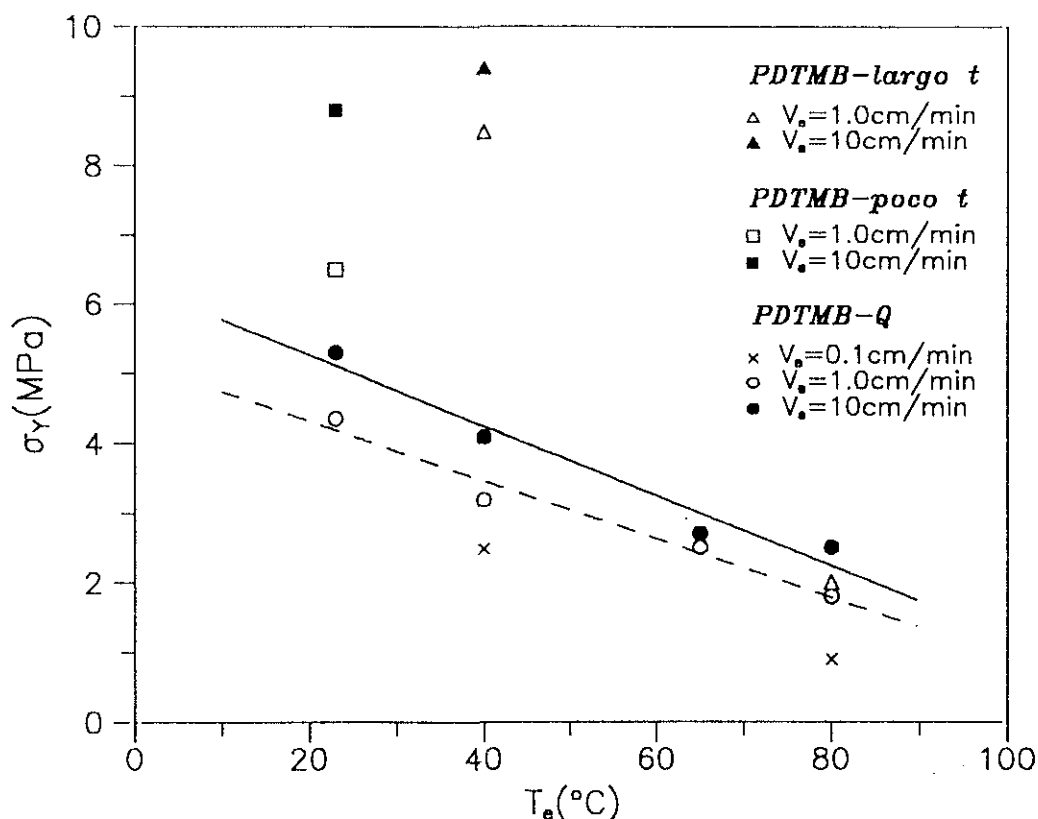


Fig. 4.32. Variación del esfuerzo en el punto de fluencia con la temperatura de estirado, para las distintas muestras del PDTMB a diferentes velocidades de estirado.

otro lado, el comportamiento del polímero en su estado CL se encuentra afectado marcadamente por pequeños porcentajes de cristalinidad. Así, un incremento en la cristalinidad (PDTMB-largo t) origina un aumento en el módulo y esfuerzo de fluencia, pero disminuye la deformación en el punto de flujo y a rotura. Este mismo efecto de la cristalinidad juega un papel importante en los resultados obtenidos para el P7MB-QH₂O con un porcentaje cristalino, en el que no es posible el estudio de la fase CL pura del polímero. No obstante, se pueden comparar las dos muestras estudiadas con bajo contenido cristalino, P7MB-QH₂O ($\alpha = 17\%$) y PDTMB-largo t ($\alpha = 11\%$). Teniendo en cuenta la transición CR→CL en el PDTMB y los valores de las transiciones vítreas de ambos polímeros, la comparación más lógica es entre la T_g de 65°C para el P7MB-QH₂O y la T_g de 40°C para PDTMB- largo t. En tal caso, de los correspondientes diagramas $\sigma - \epsilon$ (Fig. 4.18a y 4.26b) y sus tablas de valores (Tablas 4.6 y 4.9) se deducen comportamientos bastante parecidos en ambas muestras, considerando, además, que las cristalinidades son distintas.

4.2.3.3 Esquema de orientación del P7MB

El proceso de estirado del P7MB tiene lugar con formación de cuello, por lo que cabe esperar que los resultados se ajusten al esquema de deformación pseudo afín. Los valores de birrefringencia alcanzados son altos (comprendidos entre 0.153 y 0.200) y corresponden a relaciones de estirado entre 3.0 y 6.0, considerando todas las muestras deformadas a las diferentes temperaturas y velocidades de estirado. El relativamente pequeño intervalo de birrefringencias, en comparación con el mas amplio de relaciones de estirado, es señal de que los resultados se ajustan a la parte superior, de pendiente pequeña, de la curva del esquema pseudo afín.

El valor de la birrefringencia máxima alcanzable en el P7MB puede calcularse mediante una representación gráfica Δn vs $P_2(\theta)$, cuya pendiente es $\Delta n_{\text{máx}}$ de acuerdo con la expresión [4.2]. La recta correspondiente a dicha representación tiene un coeficiente de correlación de 0.997 y una pendiente $\Delta n_{\text{máx}} = 0.213$ (Fig 4.33). Este valor de la birrefringencia máxima no esta muy lejano de algunos de los alcanzados experimentalmente (0.200 para una muestra estirada hasta $\lambda = 6.0$ a $V_e = 0.1$ cm/min y $T_e = 40^\circ\text{C}$ o 0.195 para otra estirada a la misma λ , $V_e = 1$ cm/min y $T_e = 80^\circ\text{C}$). Con este valor de $\Delta n_{\text{máx}}$ se puede representar la curva de deformación pseudo afín (Fig. 4.34) en la que hay un ajuste bueno para valores elevados del segundo momento de la función de distribución de orientaciones, aunque debido a la formación de cuello no se obtienen valores para $P_2(\theta)$ o λ más bajos. Este resultado es similar al que tiene lugar en otros polímeros semicristalinos^{42,49}.

4.2.3.4 Esquema de orientación del PDTMB

Cuando se estira el PDTMB se obtienen relaciones de estirado mayores que en el caso del P7MB, aunque las birrefringencias máximas son del mismo orden. Estas últimas están comprendidas entre 0.178 y 0.203, correspondiendo a relaciones de estirado que oscilan entre 6.0 y 8.0. Los valores mayores de birrefringencia fueron de 0.203 para una muestra estirada hasta $\lambda = 8$ ($T_e = 80^\circ\text{C}$, $V_e = 10$ cm/min), y 0.198 para otra estirada hasta $\lambda = 7.5$ ($T_e = 65^\circ\text{C}$, $V_e = 10$ cm/min).

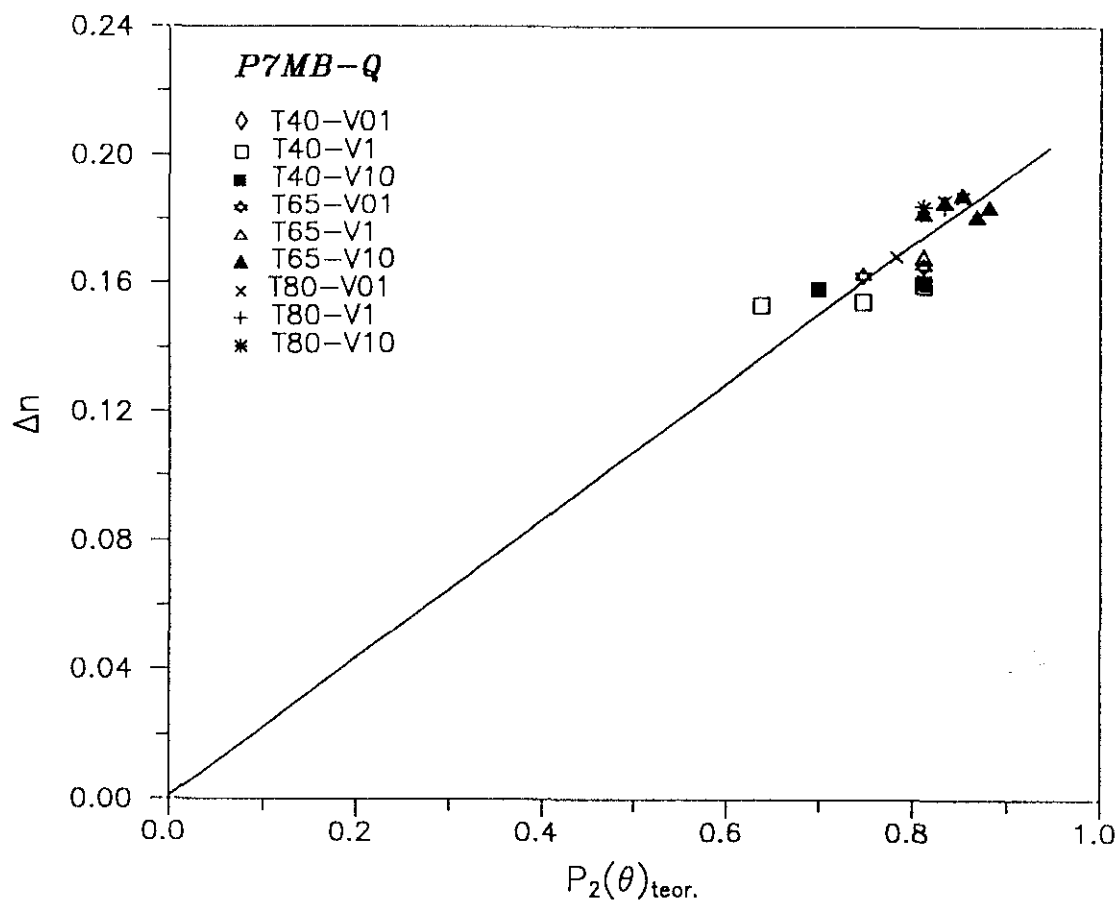


Fig. 4.33. Determinación de $\Delta n_{\text{máx}}$ para el P7MB.

En algunos de los procesos de estirado tuvo lugar el fenómeno de deformación autovibracional, que también se produce en el estirado de poli(tereftalato de etileno) en condiciones concretas^{35,42}. La deformación autovibracional consiste en el aumento y disminución alternativos del esfuerzo, una vez alcanzado el punto de flujo, y la consiguiente aparición, en la zona deformada de la probeta, de bandas translúcidas alternadas con las zonas transparentes que se obtienen en el proceso normal de estirado. En el PDTMB la deformación autovibracional ocurrió al estirar a 40°C una muestra cristalizada durante largo tiempo.

Al igual que en el caso del P7MB, los valores de birrefringencia son siempre altos y en la determinación de la birrefringencia máxima la recta que se obtiene no cubre un intervalo amplio de valores en ambas coordenadas y presenta bastante dispersión de puntos, aunque el coeficiente de correlación es aceptable ($r = 0.992$). El valor de la pendiente de la recta es $\Delta n_{\text{máx}} = 0.212$, con el cual se representa la gráfica

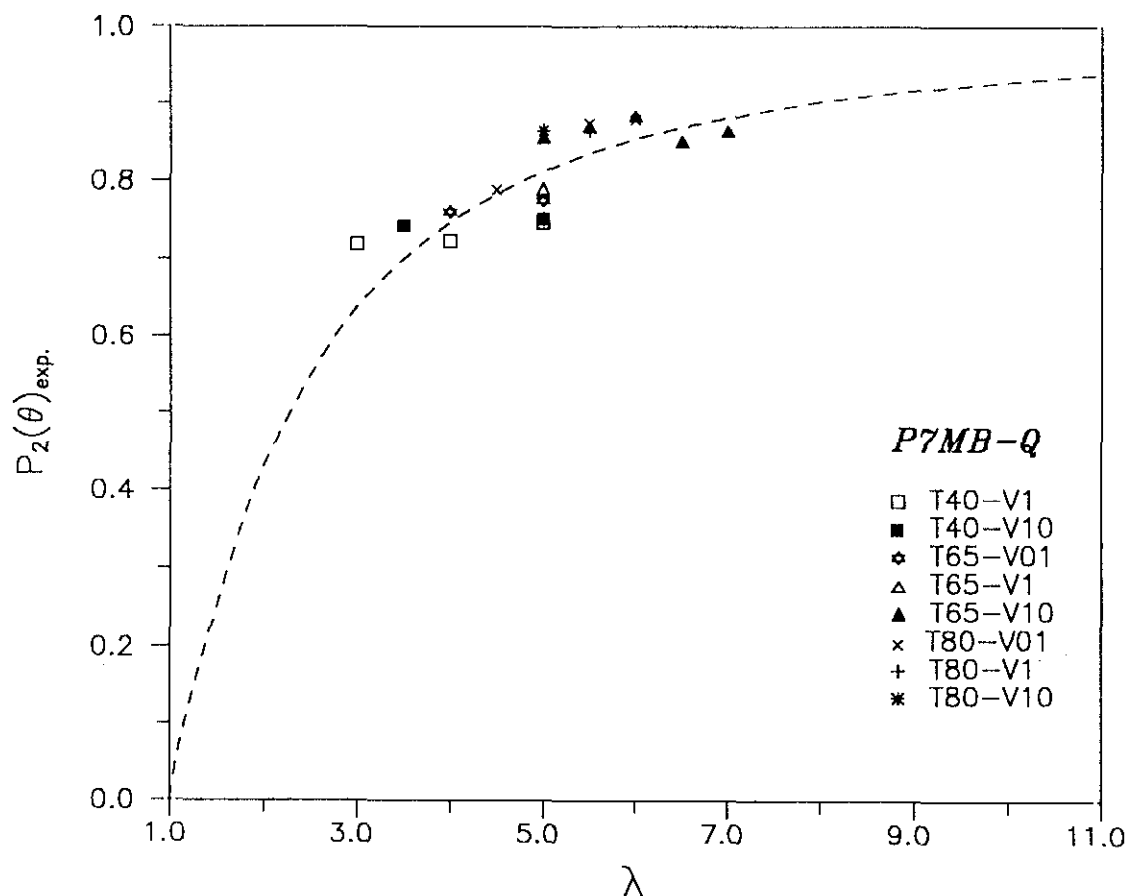


Fig. 4.34. Ajuste de la función de orientación del P7MB al esquema de deformación pseudo afín (---).

correspondiente al esquema de deformación pseudo afín (Fig 4.35), al que se ajustan bien los resultados en la zona de valores altos de la función de orientación.

En la figura 4.35 también se han representado una serie de valores que caen claramente fuera de la curva del esquema pseudo afín, aunque mantienen su hábito. Los puntos de relaciones de estirado bajos corresponden a muestras deformadas sólo parcialmente, hasta alcanzar una relación de estirado pequeña, y en los que no se ha desarrollado totalmente el cuello. Por ello estos puntos figurarían en la parte alta de la curva en el caso de proseguir el estirado. Por su parte, los puntos de $\lambda = 10-11$, que presentan un valor anormalmente bajo de la función de orientación, corresponden a muestras estiradas a 80°C y 0.1 cm/min. Una posible explicación de la baja orientación alcanzada por estas muestras, a pesar de su elevada relación de estirado, se fundamenta en la concurrencia de una temperatura de estirado muy por encima de la T_g , que posibilita

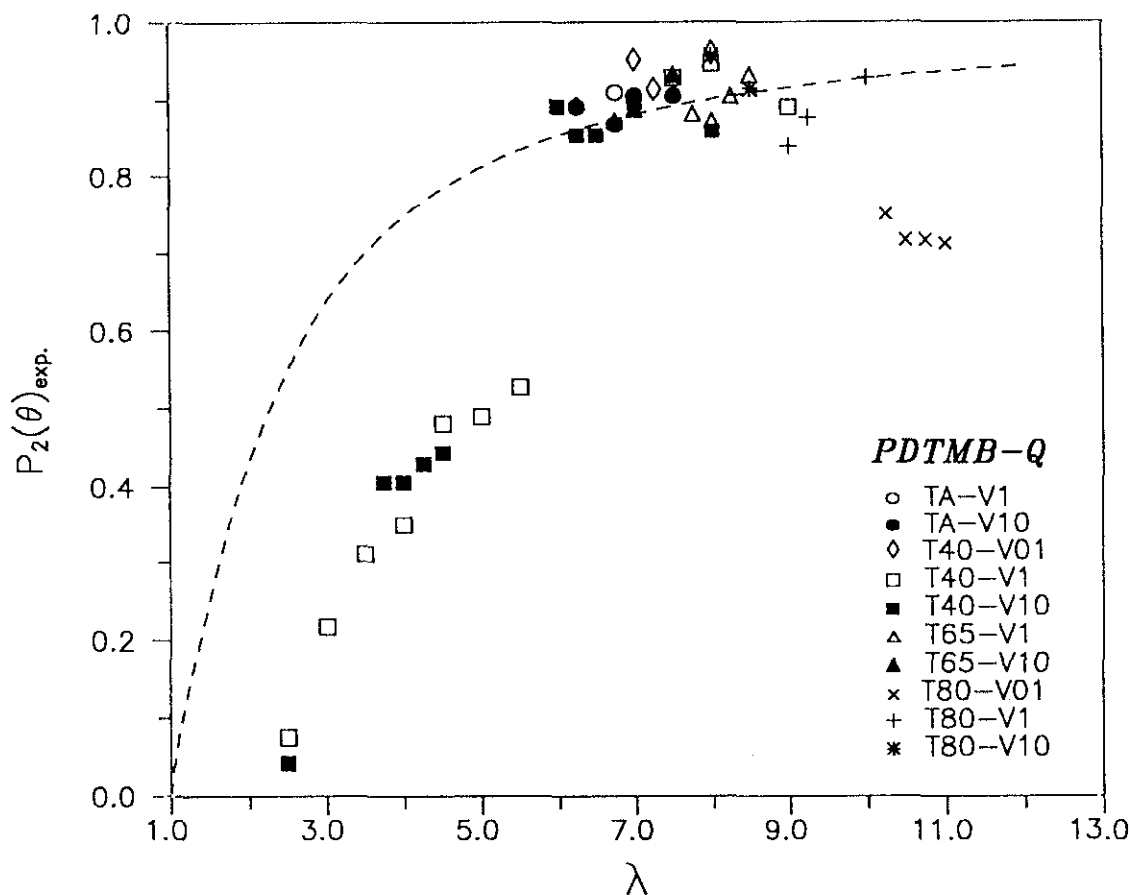


Fig. 4.35. Ajuste de la función de orientación experimental del PDTM al esquema de deformación pseudo afín (- - -).

una movilidad molecular alta, y una velocidad de estirado muy baja, que permite reorganizaciones moleculares durante el mismo proceso de estirado, por lo cual estas reorganizaciones no coadyuvan al alineamiento molecular responsable del aumento de la función de orientación. Esta explicación se ve apoyada por el hecho de que el estirado a la misma velocidad pero a temperaturas más bajas, y por tanto más cerca de la T_g , da lugar a otras muestras con valores de birrefringencia elevados, al estar más reducida la movilidad molecular; y también por las altas relaciones de estirado alcanzadas en las muestras estiradas a 80°C y $V_e = 0.1 \text{ cm/min}$, que corroboran las reorganizaciones moleculares durante el proceso de deformación y hacen posible alcanzar relaciones de estirado que no se consiguen en condiciones de movilidad molecular restringida. En cualquier caso, en otros polímeros semicristalinos de baja cristalinidad también se han encontrado valores de orientación que son inferiores a los predichos por el esquema pseudo afín⁵⁰.

4.2.3.5 Orientación en polibibenzoatos

Como se ha señalado en los dos apartados anteriores, tanto el P7MB como su homólogo con oxígeno en el espaciador, PDTMB, ajustan su deformación a un esquema pseudo afín con birrefringencia máxima muy similar en los dos casos. Por ello se han representado conjuntamente en la Fig. 4.36 todos los resultados de ambos polímeros para las muestras en que se formó totalmente el cuello, encontrándose un ajuste satisfactorio

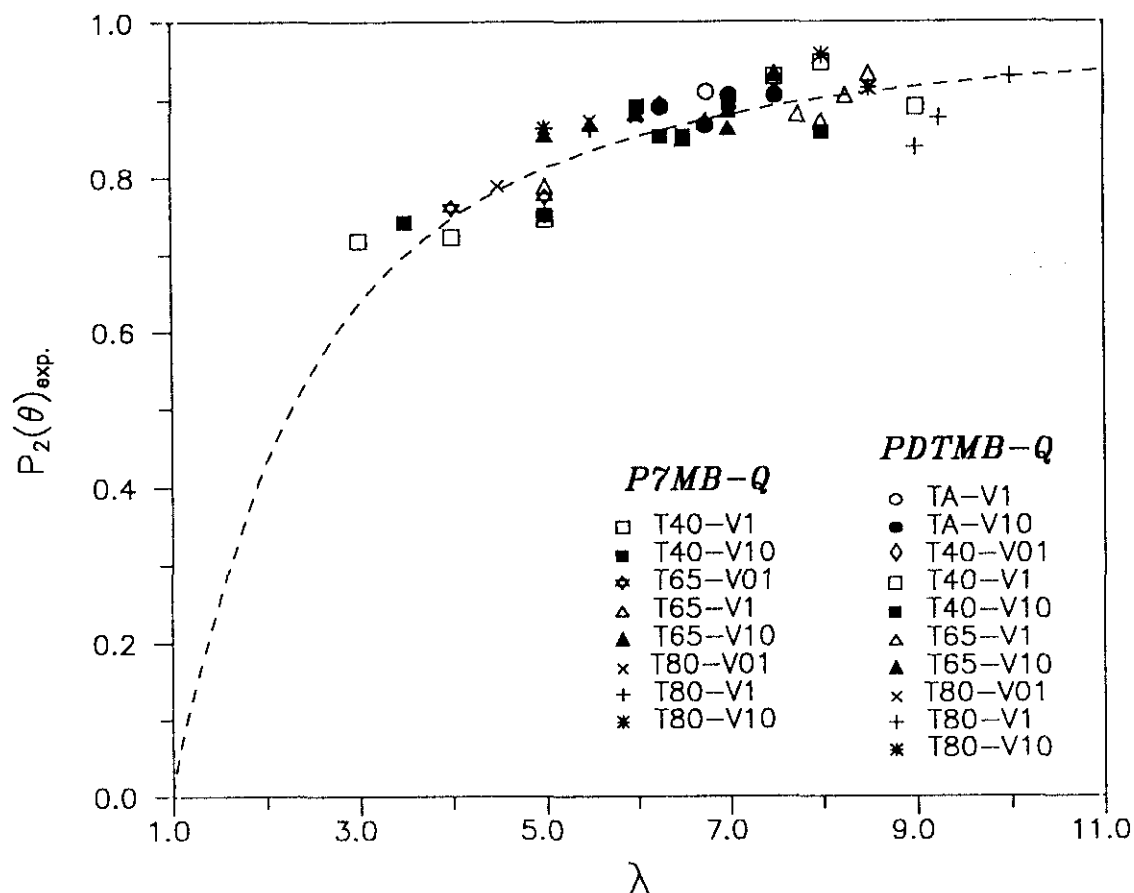


Fig. 4.36. Representación conjunta del esquema pseudo afín para el P7MB y PDTMB.

al esquema pseudo afín en la zona de altas orientaciones. Este ajuste confirma otros resultados previos^{42,50} en los que se mantenía que el esquema pseudo afín es también aplicable a polímeros semicristalinos de baja cristalinidad estirados a temperaturas superiores a la de transición vítrea, pues en ellos la presencia de cristalitos dificulta la movilidad molecular y obliga a los segmentos macromoleculares a girar en lugar de aumentar su longitud, que es el presupuesto en que se basa el esquema pseudo afín.

4.3 PROPIEDADES MECANODINAMICAS

4.3.1 FUNDAMENTOS TEORICOS

El estudio de la dependencia de las propiedades mecánicas de los polímeros con la temperatura se puede realizar mediante medidas dinámicas^{27,51}, en las que la deformación (o esfuerzo) que se aplica a la muestra es periódica, generalmente de tipo sinusoidal, de tal modo que se produce un esfuerzo (o deformación) también sinusoidal, aunque desfasado respecto a la causa que lo origina (Fig. 4.37). Este desfase es debido a la naturaleza viscoelástica de las macromoléculas y proporciona abundante información sobre los diferentes movimientos moleculares que tienen lugar en la cadena polímera. Así, cuando se produce algún movimiento en la macromolécula en el mismo intervalo de frecuencias que la deformación-estímulo aplicada, el material responde de una manera viscoelástica y el esfuerzo-respuesta experimenta un retardo respecto a la deformación. La variación sinusoidal de la deformación y del esfuerzo con el tiempo se puede expresar por las siguientes ecuaciones:

$$\epsilon^* = \epsilon_o \text{ sen } \omega t \quad [4.10]$$

$$\sigma^* = \sigma_o \text{ sen } (\omega t + \delta) \quad [4.11]$$

donde ω = frecuencia angular y δ = ángulo de desfase. Los desfases producidos se estudian en función de módulos complejos, E^* en el caso del módulo de Young, cocientes entre el esfuerzo y la deformación y cuya expresión en forma compleja es:

$$E^* = \frac{\sigma^*}{\epsilon^*} = \frac{\sigma_o}{\epsilon_o} (\cos \delta + i \text{ sen } \delta) \quad [4.12]$$

El módulo complejo se puede descomponer en una parte real, E' y otra imaginaria, E'' (Fig. 4.38):

$$E^* = E' + i E'' \quad [4.13]$$

siendo la componente real (ecuación [4.14]) el denominado módulo de almacenamiento, ya que es proporcional a la energía almacenada durante un ciclo; mientras que la componente imaginaria (ecuación [4.15]), llamada módulo de pérdida, es proporcional a la energía disipada como calor.

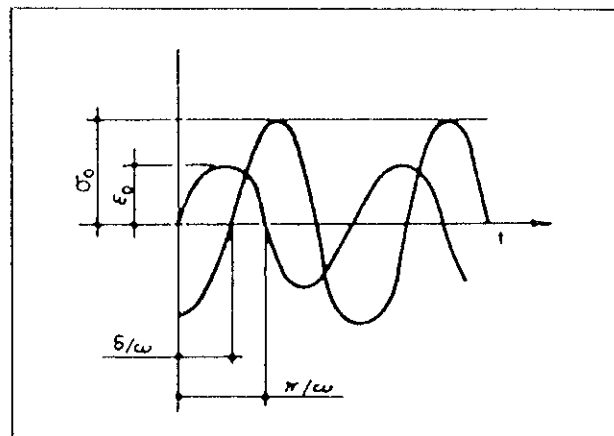


Fig. 4.37. Representación esquemática de los parámetros involucrados en las medidas mecanodinámicas. Esfuerzo, σ ; deformación, ϵ ; desfase, δ y pulsación, ω .

Las ecuaciones [4.14] y [4.15] conducen a la relación denominada factor de pérdida, o *tangente del ángulo de desfase*, que es una medida de la cantidad de energía disipada comparada con la almacenada y está relacionada con el amortiguamiento mecánico, Δ (ecuación [4.16]):

$$E' = \frac{\sigma_o}{\epsilon_o} \cos \delta \quad [4.14]$$

$$E'' = \frac{\sigma_o}{\epsilon_o} \sin \delta \quad [4.15]$$

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{E''}{E'} = \frac{\Delta}{\pi} \quad [4.16]$$

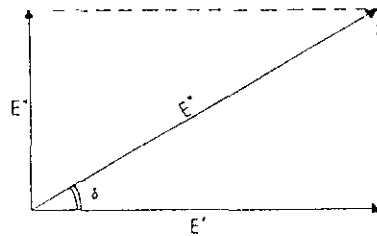


Fig. 4.38. Descomposición del módulo complejo en sus partes real e imaginaria en función del desfase.

En la mayoría de los casos, E'' es pequeña comparada con E' y por tanto, $E^* \approx E'$, estando el comportamiento mecanodinámico de los materiales polímeros definido, por lo general, en términos de $\operatorname{tg} \delta$ (o de E' y E''). Así, en la zona de relajación del polímero, el módulo de almacenamiento presentará un descenso muy acusado, de modo que donde la curva módulo de almacenamiento-temperatura tiene un punto de inflexión, la del módulo de pérdida pasa a través de un máximo, cuyo valor dependerá de la intensidad de la relajación (Fig. 4.39). A su vez, el amortiguamiento (o $\operatorname{tg} \delta$) mostrará un máximo a una

temperatura ligeramente superior que la de E'' .

La consideración que debe darse a la variación de las propiedades viscoelásticas de los polímeros con la temperatura o frecuencia, si como relajaciones o como transiciones, constituye objeto de controversia^{52,53}. En un sentido estricto, las transiciones son fenómenos termodinámicos que se caracterizan por una variación o discontinuidad en la primera o segunda derivada de la energía libre, existiendo un pequeño

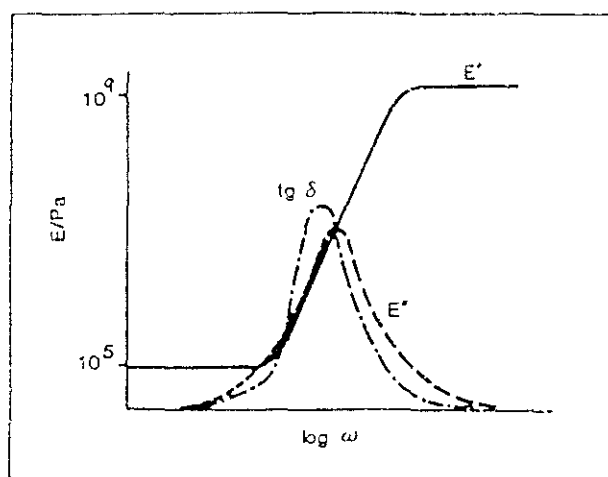


Fig. 4.39. Representación esquemática de E' , E'' y $\text{tg } \delta$ en función de la temperatura, para un sistema de relajación única.

intervalo de temperaturas en que los diferentes estados del material coexisten en equilibrio. Tal temperatura no existe⁵⁴ para los fenómenos que reflejan el comportamiento viscoelástico. Los procesos de pérdidas viscoelásticas de los materiales son fenómenos puramente cinéticos y se identifican como una respuesta mecánica en condiciones de no equilibrio. Pues si bien es cierto que pueden observarse variaciones importantes en los valores de las funciones viscoelásticas características en función de la temperatura, éstas *deben considerarse como variaciones en la propiedad analizada y no en el estado termodinámico del material*. Por ello, resulta más apropiado referirnos a los procesos viscoelásticos como relajaciones, evitando de este modo la confusión existente.

Puesto que las relajaciones son procesos cinéticos, dependen de la frecuencia, ν , de la deformación sinusoidal aplicada. Desde un punto de vista físico, el mejor método sería medir las propiedades mecánicas a una temperatura dada en un intervalo amplio de

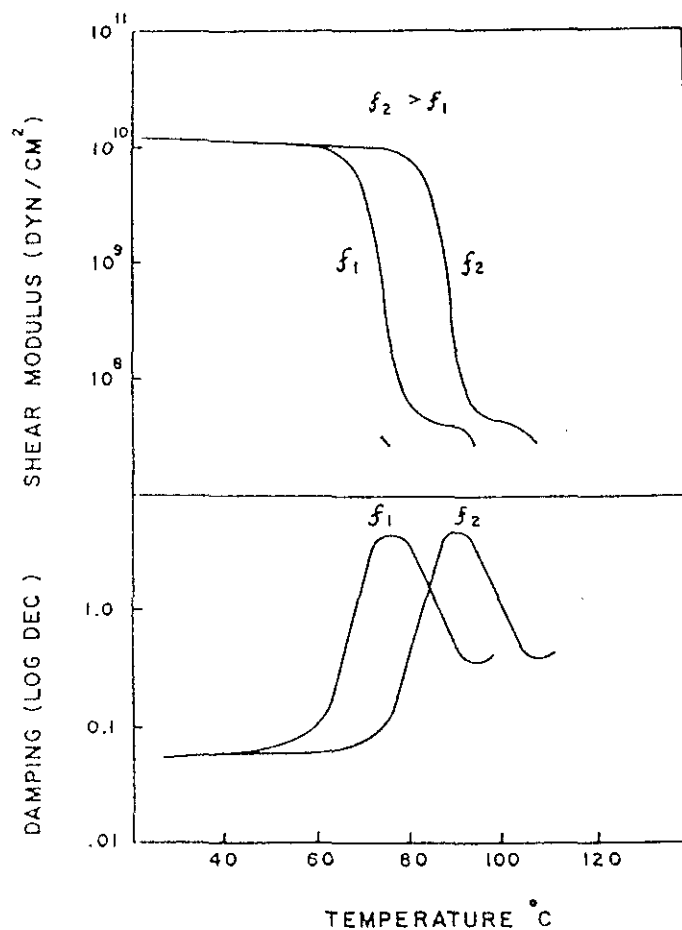


Fig. 4.40. Módulo y amortiguamiento de un polímero en función de la temperatura a dos frecuencias ($f_2 > f_1$).

frecuencias, cubriendo todos los movimientos moleculares a esa temperatura. Sin embargo, en la práctica el intervalo de frecuencias de las medidas mecánicas accesible instrumentalmente es bastante estrecho, por lo que se utilizan varias frecuencias y se varía la temperatura para adaptar el intervalo de frecuencias de los procesos moleculares al del experimento mecánico. Este método de operación es el que se denomina análisis térmico mecanodinámico (DMTA), en el cual las relajaciones se desplazan a temperaturas más altas conforme se aumenta la frecuencia de medida (Fig 4.40), como consecuencia de la activación térmica del proceso de relajación. De este modo, la variación de la temperatura del pico de pérdidas, al cambiar la frecuencia, permite la determinación de la energía de activación para cada relajación. Así, las teorías de barrera o del estado de transición⁵⁵ constituyen la aproximación más simple para entender el efecto de la temperatura (o frecuencia) sobre la movilidad molecular. En tales teorías, la movilidad

implica un proceso de relajación con una barrera de energía potencial separando diferentes estados, de tal modo que la relación entre la temperatura del máximo de la relajación y la frecuencia se puede expresar mediante una ecuación de tipo Arrhenius:

$$\nu = \nu_o \exp(-\Delta H/RT) \quad [4.17]$$

en donde ΔH es la energía de activación del proceso de relajación. Sin embargo, la interpretación del proceso de relajación en la zona de la transición vítrea en términos de la expresión [4.17] no es satisfactoria, de tal forma que las representaciones gráficas de $\ln \nu$ vs T^{-1} son rectas sólo en el caso de relajaciones secundarias, y curvas para la relajación principal (transición vítrea), salvo que el intervalo de frecuencias estudiado sea pequeño y esté en la zona de bajas frecuencias, en cuyo caso también se obtienen líneas rectas de pendiente elevada. No obstante, la dependencia con la temperatura del comportamiento de relajación en la T_g puede describirse satisfactoriamente por una ecuación empírica propuesta por Williams, Landel y Ferry⁵⁶:

$$\log a_T = \log \frac{\tau_1}{\tau_o} = \log \frac{\nu_o}{\nu_1} = \frac{-C_1(T_1 - T_o)}{C_2 + (T_1 - T_o)} \quad [4.18]$$

de modo que los tiempos de relajación, τ , cambian en función del factor de desplazamiento a_T cuando la temperatura varía de T_o a T_1 , siendo C_1 y C_2 constantes para un polímero dado.

El conocimiento de los módulos dinámicos de un polímero constituye una base primordial en el estudio de sus propiedades mecánicas, condicionando cualquier aplicación de aquél. El amortiguamiento es el indicador más sensible para todos los tipos de movimiento molecular que se producen en un material. Además de su interés científico, estos movimientos son de gran importancia práctica para determinar el comportamiento mecánico de los polímeros y sus aplicaciones técnicas. El amortiguamiento reduce vibraciones y evita las resonancias, estando además relacionado con otras muchas propiedades tales como la resistencia al impacto, fricción, fatiga, etc. Por ello, el control de ruidos y de vibraciones superficiales exige conocer la localización de las relajaciones viscoelásticas del material en los intervalos de temperatura y frecuencia de trabajo. No obstante, un alto amortiguamiento suele ser indicativo de baja estabilidad dimensional, lo que no resulta adecuado para estructuras que deban soportar esfuerzos durante largos

períodos de tiempo. El máximo de amortiguamiento asociado con varias clases de movimientos moleculares puede ser correlacionado con la transición vítrea, relajaciones secundarias, y algunas veces con procesos asociados al estado cristalino. De este modo, cualquier fenómeno que ocurra en un polímero y que suponga disipación de parte de la energía suministrada, se reflejará en su comportamiento mecanodinámico y podrá estudiarse mediante la técnica DMTA.

La técnica de análisis térmico mecanodinámico⁵⁷ detecta los cambios en el estado de movilidad molecular del material a medida que se realiza el barrido de temperaturas. Generalmente, los polímeros presentan uno o más máximos de relajación que son nombrados mediante las letras del alfabeto griego en orden decreciente de temperaturas. La mayoría de estos máximos de relajación están asociados con la fase amorfa y tiene lugar a temperaturas inferiores o próximas a la de transición vítrea, pues aunque por debajo de la T_g casi todos los movimientos están congelados, sin embargo son posibles algunos tipos específicos de movimientos moleculares, dando lugar a relajaciones secundarias. Estas relajaciones a baja temperatura están directamente relacionadas con la estructura química de la cadena macromolecular y han sido atribuidas⁵⁸ a movimientos de segmentos de la cadena con baja energía de activación. A su vez, el proceso de relajación en la transición vítrea puede considerarse controlado por la flexibilidad intrínseca de la cadena y como una función del volumen libre disponible, involucrando elementos largos de cadena y, por tanto, presentando una mayor energía de activación. Por último, la asignación de las relajaciones viscoelásticas en polímeros semicristalinos es más especulativa, presentando a veces otra relajación (α_c o α') asociada preferentemente con la fase cristalina y que se produce a temperaturas superiores a la de transición vítrea e inferiores a la de fusión. Los movimientos moleculares responsables de las relajaciones en polímeros semicristalinos no se conocen con exactitud y por ello su estudio ha de realizarse en función de los grados de cristalinidad de diferentes muestras del material.

4.3.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

La determinación de las propiedades mecanodinámicas de los polímeros se ha llevado a cabo mediante un Analizador Térmico Mecanodinámico de Polymer Laboratories DMTA MK II, diseñado para la medida del módulo elástico complejo en función de la

temperatura a varias frecuencias y también en función de la frecuencia a distintas temperaturas. El aparato⁵⁷ consta de un cabezal para sujeción de la muestra y variación de su temperatura, consola electrónica de medidas, módulo de control de la temperatura y ordenador para programar las operaciones y realizar los cálculos y las gráficas.

La operación del instrumento se basa en el principio de medidas mecánicas mediante el método de oscilación sinusoidal forzada en tracción⁵⁹. La muestra de polímero se coloca en la cámara de calentamiento/enfriamiento del cabezal del equipo, mediante un sistema de mordazas (Fig. 4.41) cuya geometría puede cambiarse dependiendo del modo de deformación. Una de las mordazas está unida a un transductor de desplazamiento y a un generador de ondas sinusoidales. Tanto el transductor de desplazamiento como el vibrador (generador de ondas) están colocados sobre una unidad móvil controlada por un motor, cuya función es mantener la probeta con una fuerza estática predeterminada para evitar que la muestra forme bucles. Además, junto a la muestra se encuentra un termopar de platino que actúa como sensor de temperatura. El barrido de temperaturas puede realizarse desde -150°C hasta 250°C, estando controlado por debajo de la temperatura ambiente mediante una corriente de nitrógeno líquido.

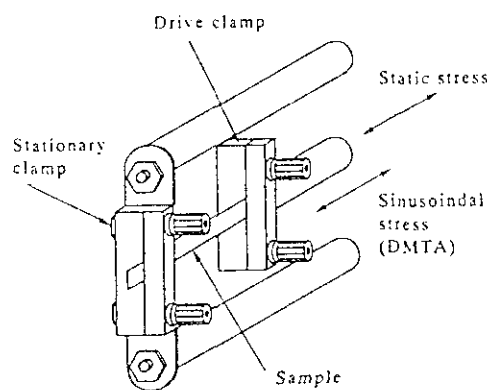


Fig. 4.41. Sistema de mordazas del modo de deformación por tracción, en el PL-DMTA.

El equipo puede trabajar⁵⁷ a diferentes frecuencias, entre 0.01 y 200 Hz, por lo cual la velocidad de calentamiento ha de adecuarse a las frecuencias de trabajo y al

número de frecuencias que deseen medirse en cada barrido⁶⁰. En general, cuanto más bajas sean las frecuencias de trabajo y/o mayor número de éstas se midan en cada barrido, la velocidad de calentamiento ha de ser menor. Cuando se mide a una sola frecuencia y ésta no es inferior a 1 Hz, la velocidad de barrido puede elevarse para ganar tiempo y encontrar rápidamente la localización de las relajaciones.

Por otra parte, las medidas en tracción de filmes y fibras requieren la aplicación de una fuerza estática, que debe ser controlada separadamente. En el PL-DMTA existen dos opciones, bien se aplica una fuerza inicialmente y se mantiene constante mediante un servo-control, o bien la fuerza inicial se reduce automáticamente de acuerdo con la rigidez de la muestra, evitando la fluencia excesiva a altas temperaturas. La fuerza estática con que trabaja el aparato ha de calcularse en función de las dimensiones de la probeta y del módulo del material. Un valor bajo provoca errores en las medidas pero tampoco es conveniente un valor demasiado elevado, ya que en este caso la intensidad de las relajaciones aumenta ligeramente aunque la localización de los máximos no sufra variación⁶⁰. No obstante, las variaciones de fuerza motivadas por las diferentes dimensiones de las probetas no afectan a los resultados finales.

El estudio de las propiedades viscoelásticas del P7MB y PDTMB se ha llevado a cabo analizando diferentes muestras de los polímeros: filmes originales, es decir, recientemente subenfriados a partir del fundido (muestras-Q), muestras templadas y muestras orientadas uniaxialmente con distintas relaciones de estirado, cuyo proceso y estudio de orientación se llevó a cabo como quedó indicado en el apartado anterior (4.2). Las dimensiones de las muestras estudiadas oscilaron entre 0.5-0.9 mm² de sección y 11-16 mm de longitud para las planchas originales, mientras que para las muestras estiradas variaron entre 0.1-0.2 mm² de sección y 9-13 mm de longitud. Estas determinaciones se llevaron a cabo mediante un micrómetro manual y otro acoplado en un microscopio para las medidas del espesor y del ancho de la probeta, respectivamente; mientras que la longitud se determinó mediante un calibre digital. El módulo complejo* y la tangente de pérdidas de cada muestra fueron determinados a las frecuencias de 3, 10 y 30 Hz (en algún caso también a 0.1 y 1 Hz), realizando un barrido de temperaturas desde -140°C hasta 120°C a una velocidad de calentamiento de 2°C/min. Los valores de la energía de activación aparente de los diferentes procesos de relajación fueron calculados de acuerdo

con una ecuación de tipo Arrhenius [4.17], considerando una precisión de, al menos, 0.5°C en la asignación de la temperatura del máximo de $\text{tg } \delta$.

La influencia que tienen tanto la frecuencia como la variable estudiada (E'' ó $\text{tg } \delta$) sobre la temperatura a que se producen los máximos de las relajaciones, hace necesario consignar estos datos en los resultados experimentales. Puesto que la temperatura de transición vítrea puede determinarse mediante otras técnicas, se suelen expresar los resultados de las medidas mecanodinámicas en condiciones que proporcionen datos comparativos, es decir a frecuencias bajas (1 Hz, generalmente) y en función de máximos del módulo de almacenamiento, pues en estas condiciones la temperatura de transición vítrea obtenida es comparable a la que suministran las medidas calorimétricas. En cualquier caso, mediante calorimetría se determinan temperaturas de transición vítrea que pueden llegar a ser 15°C más bajas que las procedentes de medidas mecanodinámicas⁵¹. Cuando se indica la energía de activación de la relajación, como es el caso de los resultados del presente trabajo, a partir del dato de la temperatura de relajación a una frecuencia puede determinarse la correspondiente a cualquier otra, de acuerdo con la ecuación [4.17]. Por ello, en la presentación de resultados se indicarán frecuencia, energía de activación y parámetro de medida. Este último será $\text{tg } \delta$, de modo general, pues esta variable es la más directamente relacionada con el comportamiento viscoelástico de los polímeros.

4.3.3 RESULTADOS Y DISCUSION

El análisis mecanodinámico aporta información sobre los movimientos moleculares que tienen lugar en los polímeros, existiendo muchos estudios y libros de este tipo dedicados a polímeros amorfos y semicristalinos^{27,29,58,61,62}. Sin embargo, son bastante escasas⁶³⁻⁶⁷ las investigaciones similares en polímeros con fase cristal líquido. Por ello, el estudio de las propiedades mecanodinámicas de los polibenzoatos cristales líquidos, P7MB y PDTMB, tiene un interés considerable. De este modo, el propósito de este estudio es, además de describir las relajaciones de estos polímeros, analizar el efecto de la orientación y de la historia térmica sobre el comportamiento viscoelástico de estos poliésteres CL, indagando la implicación de las diferentes fases en las relajaciones mecanodinámicas de los polímeros.

4.3.3.1 Estudio mecanodinámico del poli(*p,p'*-bibenzoato de heptametileno)

La dependencia con la temperatura de las variables representativas del comportamiento viscoelástico (módulos de almacenamiento y de pérdida y desfase, E' , E'' y $\tan \delta$, respectivamente) para el P7MB-Q (muestra original) se muestra en la Fig. 4.42. De acuerdo con ella, el P7MB-Q presenta tres relajaciones viscoelásticas que se denominan alfa, beta y gamma en orden decreciente de temperatura. La relajación α tiene lugar a 43°C (10 Hz) y las relajaciones β y γ , aunque parcialmente solapadas (Fig. 4.42), se distinguen claramente y tienen lugar a las temperaturas de -65°C y -111°C (10 Hz) respectivamente (Tabla 4.10). En esta tabla se puede observar también la intensidad correspondiente a cada relajación que ha sido determinada tomando los valores máximos de $\tan \delta$ a la temperatura de la relajación, así como considerando valores relativos de $\tan \delta$ (números entre paréntesis en la Tabla 4.10), los cuales se han obtenido dividiendo cada valor máximo por el correspondiente mínimo de $\tan \delta$, evitando de este modo la posible influencia sobre los resultados de factores de forma geométrica de las diferentes muestras analizadas. Así, la mayor intensidad corresponde a la relajación α , mientras que las relajaciones β y γ presentan intensidades semejantes entre ellas. A su vez, la Tabla 4.11 recoge los valores del módulo de almacenamiento del P7MB-Q en las tres relajaciones y en la zona de baja temperatura. En el estado vítreo, las cadenas amorfas se encuentran congeladas en una estructura desordenada rígida, dando un alto módulo ($E'_{-136^\circ\text{C}}$) y un bajo factor de pérdidas. Sin embargo, es posible alguna movilidad limitada y da lugar a las relajaciones β y γ de baja magnitud. De este modo, los máximos de la tangente (ó del módulo) de pérdidas correspondientes a cada relajación se encuentran acompañados por una disminución del módulo de almacenamiento en el mismo intervalo de temperaturas (Fig. 4.42), siendo esta disminución más pronunciada en la relajación α que en las relajaciones subvítreas, β y γ .

Por otra parte, el efecto de la frecuencia de medida sobre las relajaciones viscoelásticas del P7MB-Q se muestra en la Fig. 4.43, observándose un desplazamiento de los máximos de la tangente de pérdidas a temperaturas mayores al aumentar la frecuencia, así como un ligero aumento en la intensidad de las relajaciones. Aplicando la ecuación de Arrhenius [4.17] al desplazamiento de la temperatura de la relajación con la frecuencia, se pueden determinar las energías de activación (ΔH) de los diferentes

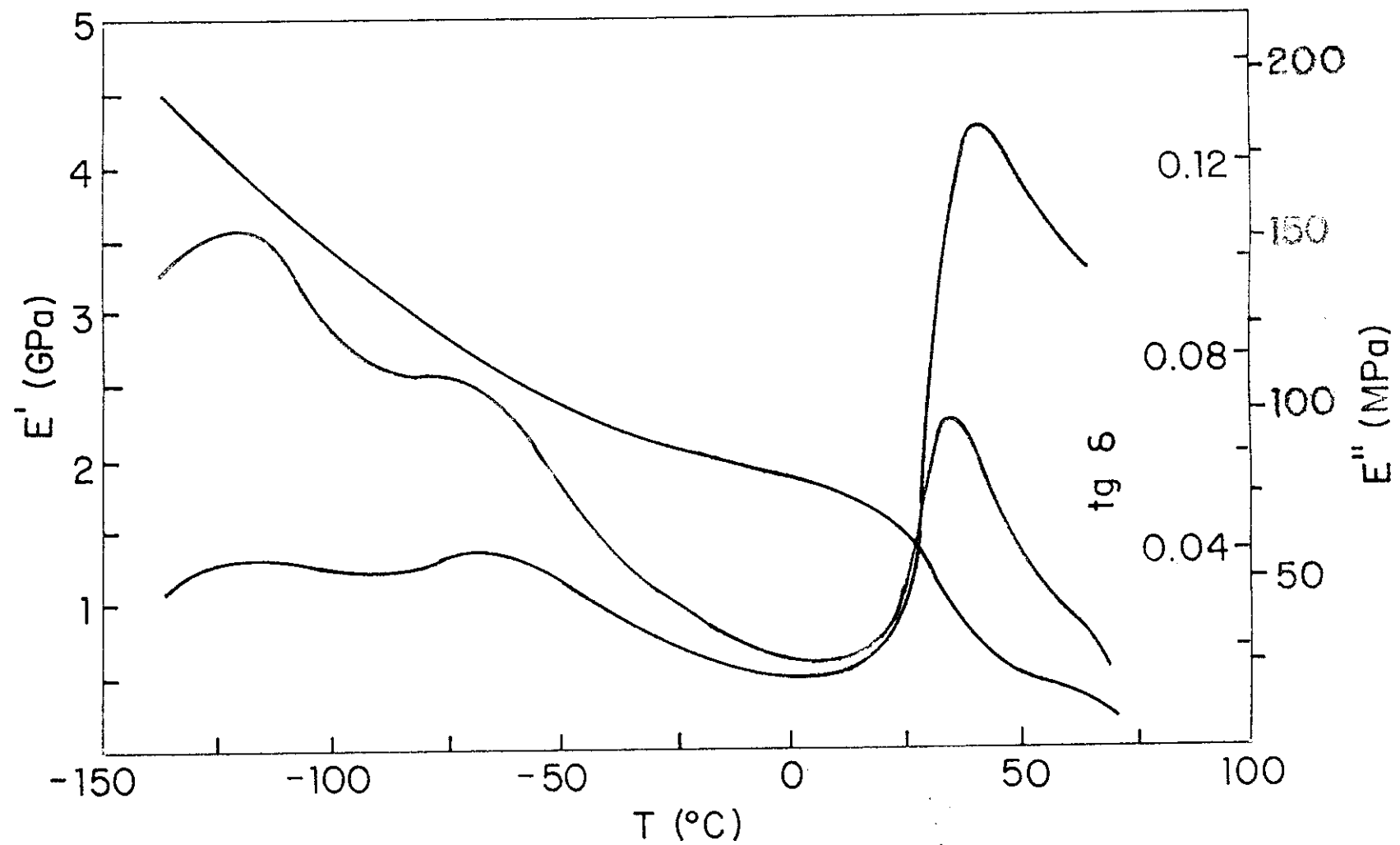


Fig.4.42. Variación de los módulos de almacenamiento (E') y pérdida (E'') y del desfase $\text{tg } \delta$ en función de la temperatura a 10 Hz, para el P7MB-Q

Tabla 4.10

Temperaturas e intensidades (a 10 Hz, en función de $\text{tg } \delta$), y energías de activación para las tres relajaciones del P7MB-Q, muestra original y diferentes muestras estiradas^a. Los números entre paréntesis se refieren a valores relativos (máximo/mínimo) de $\text{tg } \delta$.

Muestra		T (°C)			tg δ (valor rel.)			ΔH (kJ/mol)		
T _e (°C)	λ	α	β	γ	α	β	γ	α	β	γ
-	-	43	-65	-111	0.12 (8.4)	0.04 (2.8)	0.04 (2.8)	> 400	80	35
40	5-6	51	-63	-115	0.11 (8.3)	0.04 (3.0)	0.04 (3.0)	> 400	85	50
65	4-5.5	63	-60	-115	0.10 (8.1)	0.04 (3.2)	0.04 (3.2)	> 400	85	39
	9.0	62	-63	-120	0.09 (5.3)	0.04 (2.4)	0.04 (2.4)	> 400	70	41
80	5-5.5	68	-64	-116	0.09 (7.8)	0.04 (3.5)	0.04 (3.5)	> 400	85	46

^a Los resultados corresponden a valores medios de las distintas series de medidas.

Tabla 4.11

Valores del módulo de almacenamiento (E' , 10 Hz) en las temperaturas de las tres relajaciones, en la temperatura del mínimo de E'' y en la zona de bajas temperaturas (-136°C), y valores medios de birrefringencia, Δn , para el P7MB-Q, muestra original y diferentes muestras estiradas.

Muestra			E' (GPa)			E' (GPa)	$E'_{-136^\circ\text{C}}$ (GPa)	Δn
T_e ($^\circ\text{C}$)	V_e (cm/mln)	λ	α	β	γ	(en E''_{\min})		
-	-	-	0.88	2.7	4.0	1.7	4.4	-
40	0.1	5.0	1.3	3.7	5.6	2.3	6.1	0.184
		5.5	1.8	4.2	6.6	2.7	6.9	0.199
		6.0	1.4	4.0	6.1	2.5	7.0	0.200
	0.5	5.5	1.3	3.7	6.0	2.4	6.0	0.199
	1	5.0	0.92	2.8	4.5	1.9	4.8	0.159
	10	5.0	0.90	2.6	4.3	1.7	4.6	0.155
65	0.1	4.0	1.5	4.5	7.0	3.0	7.4	0.162
		5.0	1.9	5.8	9.2	3.9	9.9	0.165
		9.0	2.5	7.1	11	4.7	12	0.186
	0.5	5.5	1.5	4.2	6.5	2.9	6.8	0.190
	1	5.0	1.5	4.7	7.0	3.0	7.6	0.187
		5.5	1.9	5.0	8.1	3.3	8.7	0.195
80	10	7.0	1.4	4.0	6.2	2.5	6.5	0.184
	0.1	5.5	1.6	4.6	6.8	2.9	7.3	0.183
	1	5.5	1.6	4.7	7.1	3.0	7.6	0.184
	10	5.0	1.4	4.3	6.5	2.8	6.9	0.160

procesos de relajación, a partir de la pendiente de las rectas de la Fig. 4.44. La recta correspondiente a la relajación α tiene de coeficiente de correlación 0.9999 y conduce a una energía de activación aparente, $\Delta H_\alpha = 470 \pm 80$ kJ/mol. Por su parte, las rectas que corresponden a las relajaciones β y γ tienen de coeficiente de correlación 0.9996 y 0.9987 respectivamente, y de ellas se obtienen las correspondientes energías de activación, $\Delta H_\beta = 80 \pm 6$ kJ/mol y $\Delta H_\gamma = 35 \pm 2$ kJ/mol. En todos los casos, los errores absolutos de las energías de activación se han determinado considerando que se puede cometer un error de $\pm 0.5^\circ\text{C}$ en la asignación de los máximos de relajación a partir de las curvas de la Fig. 4.43.

La relajación α se considera la transición vítrea del P7MB-Q, debido a la intensidad de la relajación y a la correspondiente acusada disminución del módulo de almacenamiento en el máximo de la relajación. Además, la energía de activación de la relajación α es mayor de 400 kJ/mol (470 ± 80 kJ/mol), confirmando la consideración de la relajación α como la transición vítrea del polímero. Así, la temperatura de esta relajación marca el límite inferior de la movilidad de largo alcance de segmentos de cadena, y por ello implica una mayor barrera energética que las relajaciones β y γ en las que se producen movimientos locales de grupos específicos. La temperatura de la relajación α (43°C , 10 Hz) es prácticamente del mismo orden que la T_g determinada mediante medidas calorimétricas (apartado 4.2.3.1: Fig. 4.12b, $T_g = 44^\circ\text{C}$), lo que también se ha detectado en el estudio mecanodinámico de otros polibibenzoatos termotrópicos con unidades oxietilénicas⁶⁷, resultado novedoso ya que el comportamiento general es que la T_g calorimétrica aparezca a temperatura $10\text{-}15^\circ\text{C}$ más baja que la obtenida por medidas mecanodinámicas; e incluso en el caso de otros poliésteres con un solo anillo aromático, la T_g calorimétrica está considerablemente por debajo de la encontrada mediante análisis mecanodinámico⁶⁸. Por otro lado, resulta evidente la influencia de la cristalinidad (apartado 4.2.3.1: Fig. 4.11a, $\alpha = 17\%$) sobre la relajación α del P7MB-Q (Fig. 4.42), manifestándose en mayor anchura y menor intensidad de la relajación respecto a la característica en polímero amorfo y también respecto a la encontrada en otros polibibenzoatos termotrópicos⁶⁷ y como se verá posteriormente en el PDTMB-Q, respecto a la relajación α de la fase de cristal líquido. Asimismo, la presencia de un pequeño contenido cristalino en el P7MB-Q no permite establecer si esta relajación α se encuentra asociada con la fase amorfa del cristal o con la fase cristal líquido, o bien procede de una combinación de ambas fases.

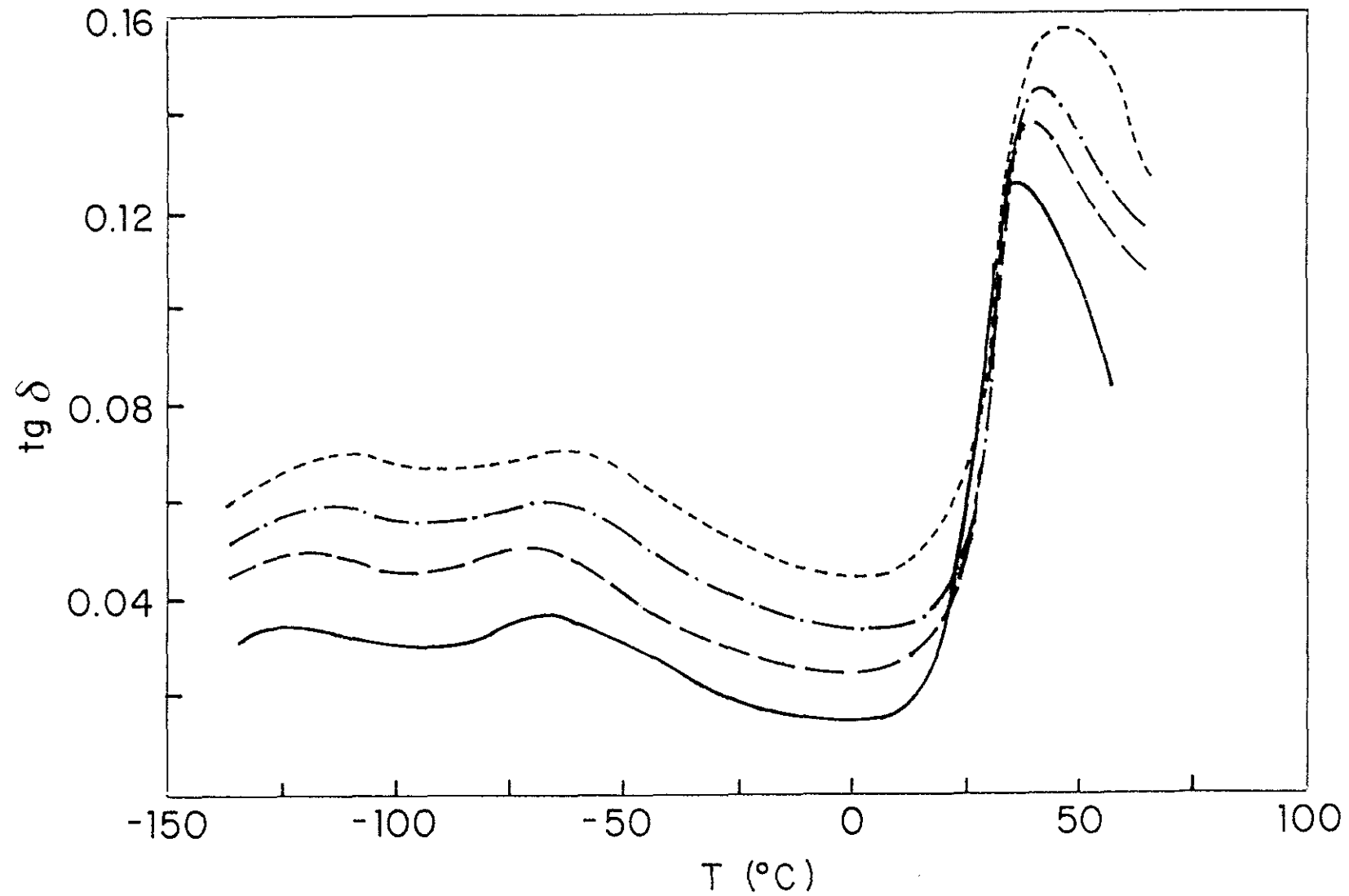


Fig. 4.43. Variación del desfase con la temperatura en el P7MB-Q, a diferentes frecuencias, en Hz: 1 (—), 3 (---), 10 (- - -) y 30 (- · - · -). Para mayor claridad, cada curva está desplazada en ordenadas 0.01 unidades, a partir de la continua, cuyos valores son exactos.

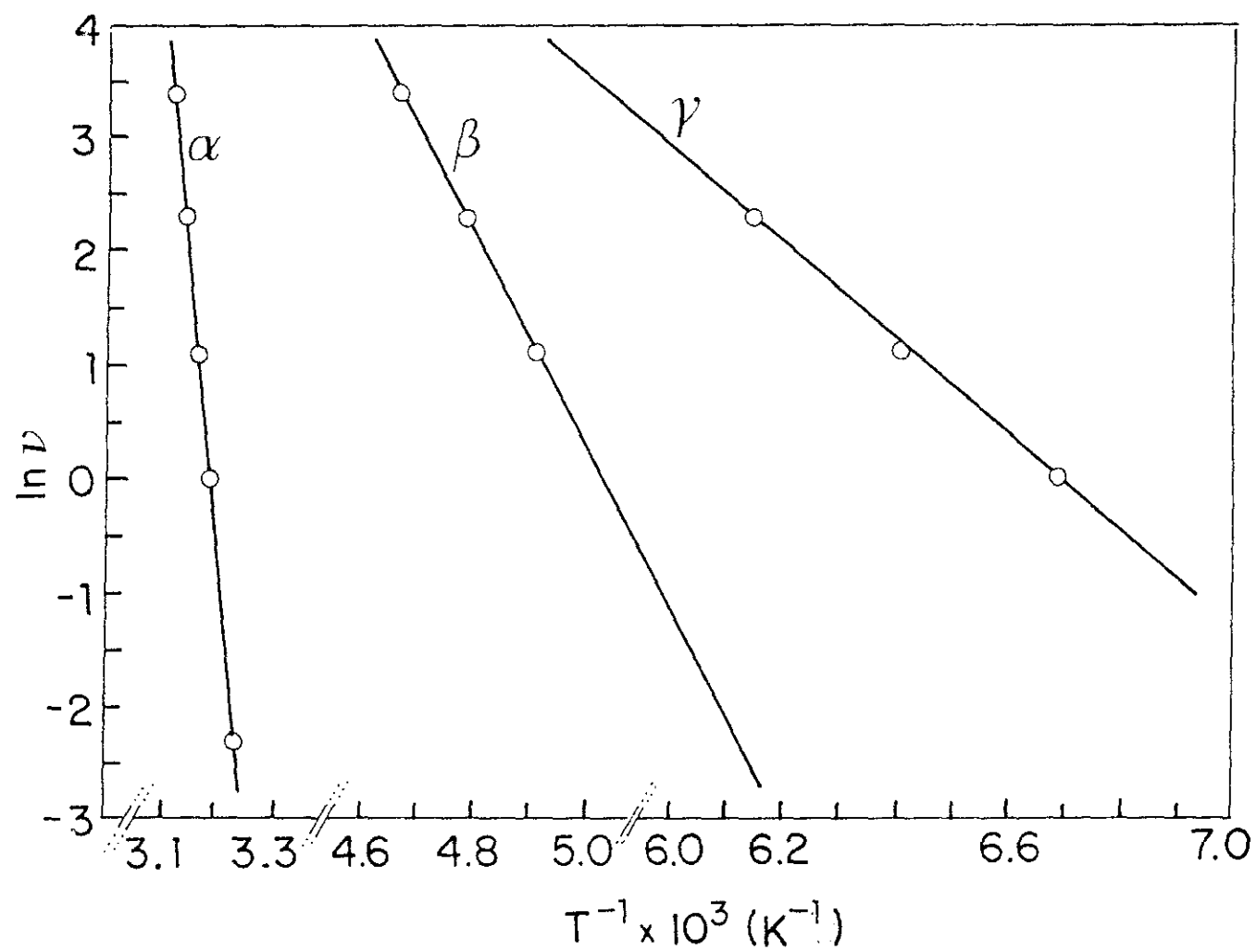


Fig. 4.44. Mapa de relajación para la muestra P7MB-Q.

La relajación β del P7MB-Q, que se produce alrededor de -65°C (10 Hz), tiene lugar de forma bastante general en policarbonatos, polisulfonas y poliésteres, tanto saturados como insaturados⁶⁹⁻⁷². El mecanismo molecular que la origina es difícil de establecer, considerándose habitualmente como un proceso complejo en el que existen movimientos más restringidos de partes o grupos específicos de la cadena. Así, la relajación β de poliésteres proviene de movimientos de grupos carboxilo⁷³, fenilo⁷⁴ y metileno⁷⁵ siendo esta naturaleza compleja la causa de que la relajación β se extienda en un amplio intervalo de temperaturas. No obstante, los dos primeros tipos de movimiento parecen tener una contribución más destacada en el conjunto de la relajación; mientras que la más débil es la de los grupos metilénicos, considerándose esta última como la componente que ocurre a más baja temperatura, próxima a la de la relajación γ de las secuencias polimetilénicas. De este modo, la relajación β del P7MB-Q es muy ancha y se solapa con la relajación γ (Fig. 4.42), confirmando el carácter complejo de la relajación β . La energía de activación de esta relajación es 80 kJ/mol, valor del mismo orden de magnitud que el encontrado en otros poliésteres^{67,76,77}.

La localización de la relajación γ del P7MB-Q ($T_{\gamma} = -111^{\circ}\text{C}$, 10 Hz) y su energía de activación ($\Delta H_{\gamma} = 35 \pm 2$ kJ/mol) permite considerar esta relajación como la resultante de movimientos tipo *manivela* de las cadenas metilénicas presentes en el polímero. La relajación γ ha sido muy estudiada en el pasado, siendo aún hoy objeto de interés tanto por presentar problemas no esclarecidos, como por la misma generalidad de su existencia. La explicación más aceptada para la relajación γ es que se presenta en polímeros que tienen secuencias de, al menos, tres metilenos contiguos⁷⁸ en la cadena principal o en las secundarias, siempre que dichas secuencias puedan tener movimientos conjuntos de tipo *manivela*. Este mecanismo (Fig. 4.45) fue propuesto por Schatzki⁷⁹ y Boyer⁸⁰, y su energía de activación calculada de modo teórico⁸⁰ coincide bien con los resultados obtenidos a partir de los mapas de relajación de medidas mecanodinámicas (del orden de 40 kJ/mol). El mecanismo de Schatzki implica la rotación simultánea alrededor de los enlaces 1 y 7, de tal modo que los enlaces C-C involucrados se mueven como una manivela. Además al ser los enlaces 1 y 7 colineales, los enlaces en cualquiera de los dos lados permanecen inalterados y este tipo de movimiento requiere sólo un volumen relativamente pequeño. Los resultados obtenidos en este trabajo confirman que los grupos

metileno consecutivos del P7MB dan lugar a un movimiento conjunto que genera la relajación γ . Esta relajación tiene lugar también, de modo generalizado, en todos los polímeros cuya unidad estructural contenga secuencias polimetilénicas de tres o más carbonos, tanto en la cadena principal (polietilenos lineales^{81,82} y lineales de baja densidad^{83,84}, poliéteres⁸⁵ y poliésteres^{67,76,86}) como en la cadena lateral (polioxetanos disustituidos⁸⁷). No obstante, el movimiento de manivela con sólo tres metilenos está más restringido y da lugar a una relajación γ de baja intensidad^{78,88}.

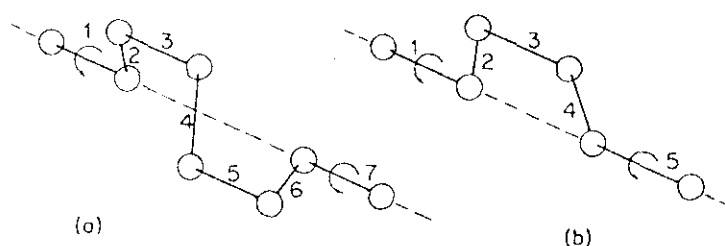


Fig. 4.45. Mecanismos tipo manivela de (a) Schatzki y (b) Boyer.

La orientación de las cadenas macromoleculares, producida por el incremento irreversible de alguna o algunas dimensiones de una muestra polímera, debe tener su *reflejo en las relajaciones viscoelásticas del polímero*. Con este objeto, se llevó a cabo un estudio de la influencia de los diferentes procesos de deformación uniaxial realizados en el P7MB-Q (apartado 4.2.3.1) sobre la localización e intensidad de las tres relajaciones de este polímero. Los resultados obtenidos para las diferentes muestras estiradas se recogen en la Tabla 4.10. Las muestras estiradas a $T_g = 40^\circ\text{C}$, cuyas relaciones de estirado se encuentran en un intervalo de valores relativamente bajos ($\lambda = 5-6$), presentan pocas diferencias entre sí, de tal modo que la temperatura, intensidad y energía de activación de las tres relajaciones no varían sensiblemente con la velocidad de estirado. De ahí que los resultados reflejados en la Tabla 4.10 no hagan referencia a las distintas V_e de las muestras, sino que correspondan a valores medios. No obstante, la influencia de la velocidad de estirado sobre las medidas mecanodinámicas de las muestras estiradas a 40°C , aunque pequeña, es apreciable cuando se comparan los resultados a velocidades de estirado bajas con los obtenidos a velocidades altas. Así, la Fig. 4.46 muestra las

variaciones de E' y $\text{tg } \delta$ (3 Hz) en función de la temperatura para las velocidades de estirado, $V_e = 0.1$ cm/min y $V_e = 1$ cm/min, observándose un módulo mayor y un amortiguamiento menor para la velocidad de estirado menor. Este hecho puede correlacionarse con la existencia de una mayor orientación en las muestras estiradas a velocidades bajas, lo cual se pone de manifiesto en la Tabla 4.11. En ésta se encuentran recogidos los valores del módulo de almacenamiento ($E'_{-136^\circ\text{C}}$) a una temperatura suficientemente alejada de las zonas de relajación, en la que los movimientos moleculares están prácticamente congelados, así como también una columna con los valores de birrefringencia (aunque la valoración cuantitativa de la orientación se realiza con más detalle en el apartado 4.2.3.3). De este modo, se observa que el valor de $E'_{-136^\circ\text{C}}$ es significativamente mayor para $V_e = 0.1$ cm/min en comparación con las velocidades de estirado altas ($V_e = 1$ y 10 cm/min) y a su vez, estas variaciones de la parte real del módulo se corresponden con las de birrefringencia y por tanto, con la orientación de cada una de las muestras.

El proceso de deformación a $T_g = 40^\circ\text{C}$ del P7MB-Q, con respecto a la muestra original sin estirar, da lugar a un aumento significativo de la temperatura ($\approx 8^\circ\text{C}$) y una ligera disminución de la intensidad ($\text{tg } \delta_{\text{máx}}$) de la relajación α (Tabla 4.10); mientras que la energía de activación de esta relajación mantiene un valor del mismo orden ($\Delta H_a > 400$ kJ/mol). Por su parte, la temperatura de la relajación β experimenta un ligero aumento y la de la relajación γ disminuye 4°C por efecto del estirado, si bien la intensidad de ambas relajaciones no se encuentra afectada. Sin embargo, la energía de activación de ambas relajaciones aumenta con relación a la de la muestra no orientada, siendo este aumento bastante más acusado para la relajación γ . Asimismo, el estirado a 40°C origina un incremento del valor del módulo de almacenamiento (Tabla 4.11) debido al efecto de la orientación producida en este proceso, siendo el incremento del módulo mayor a las velocidades de estirado bajas y muy pequeño a las altas, como ya se ha comentado previamente respecto al valor de $E'_{-136^\circ\text{C}}$.

La influencia del proceso de deformación a 65°C sobre la posición e intensidad de las relajaciones del P7MB-Q, se puede observar en la Fig. 4.47 y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.10. Las muestras estiradas a 65°C presentan un aumento muy acusado de la temperatura de la relajación α , aproximadamente 20°C por encima de la T_g .

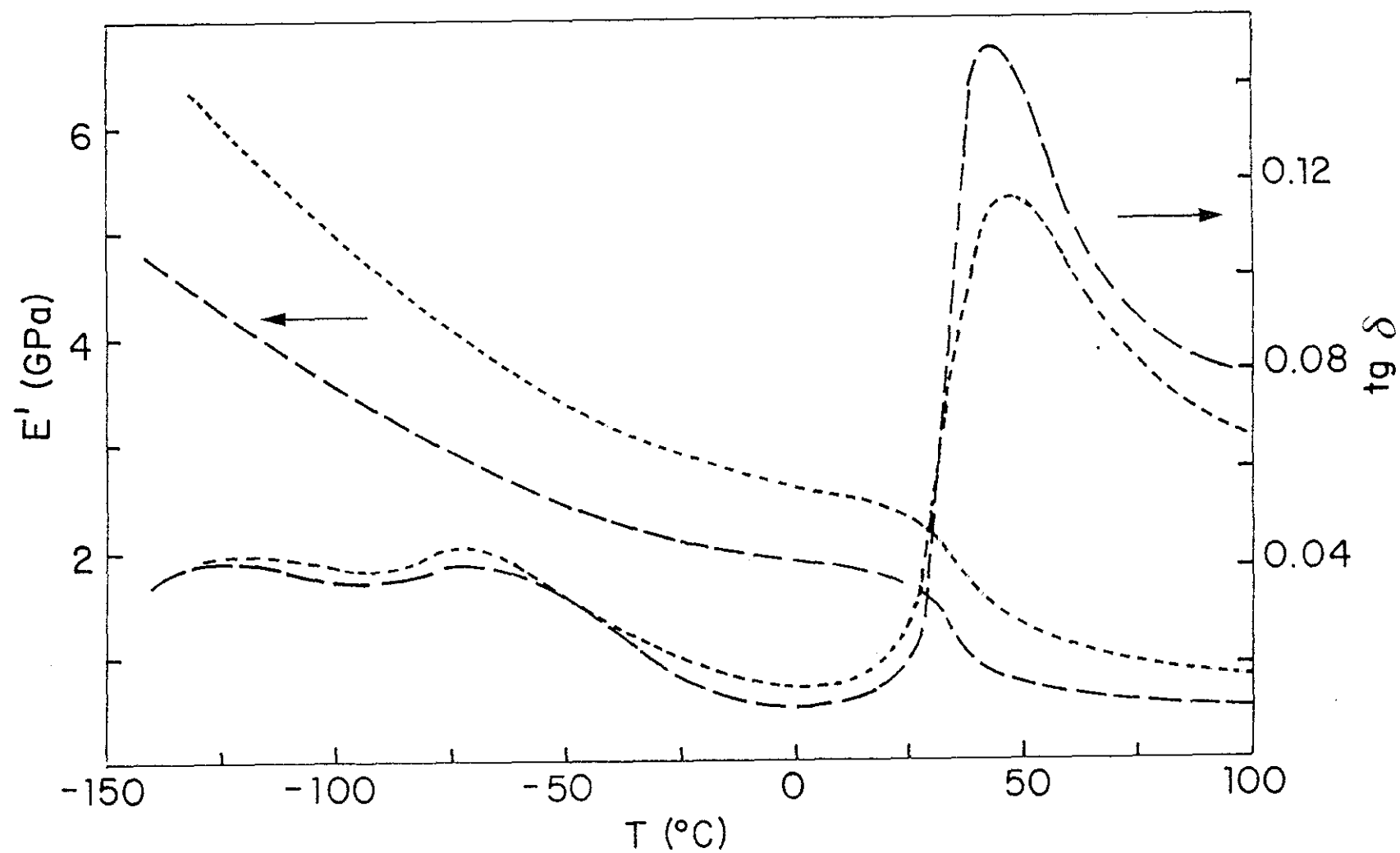


Fig. 4.46. Variación con la temperatura del módulo de almacenamiento (E') y del desfase ($\text{tg } \delta$), a 3Hz, para dos muestras de P7MB estiradas a 40°C. — —, $V_e = 1 \text{ cm/min}$, $\lambda = 5$; - - -, $V_e = 0.1 \text{ cm/min}$, $\lambda = 6$.

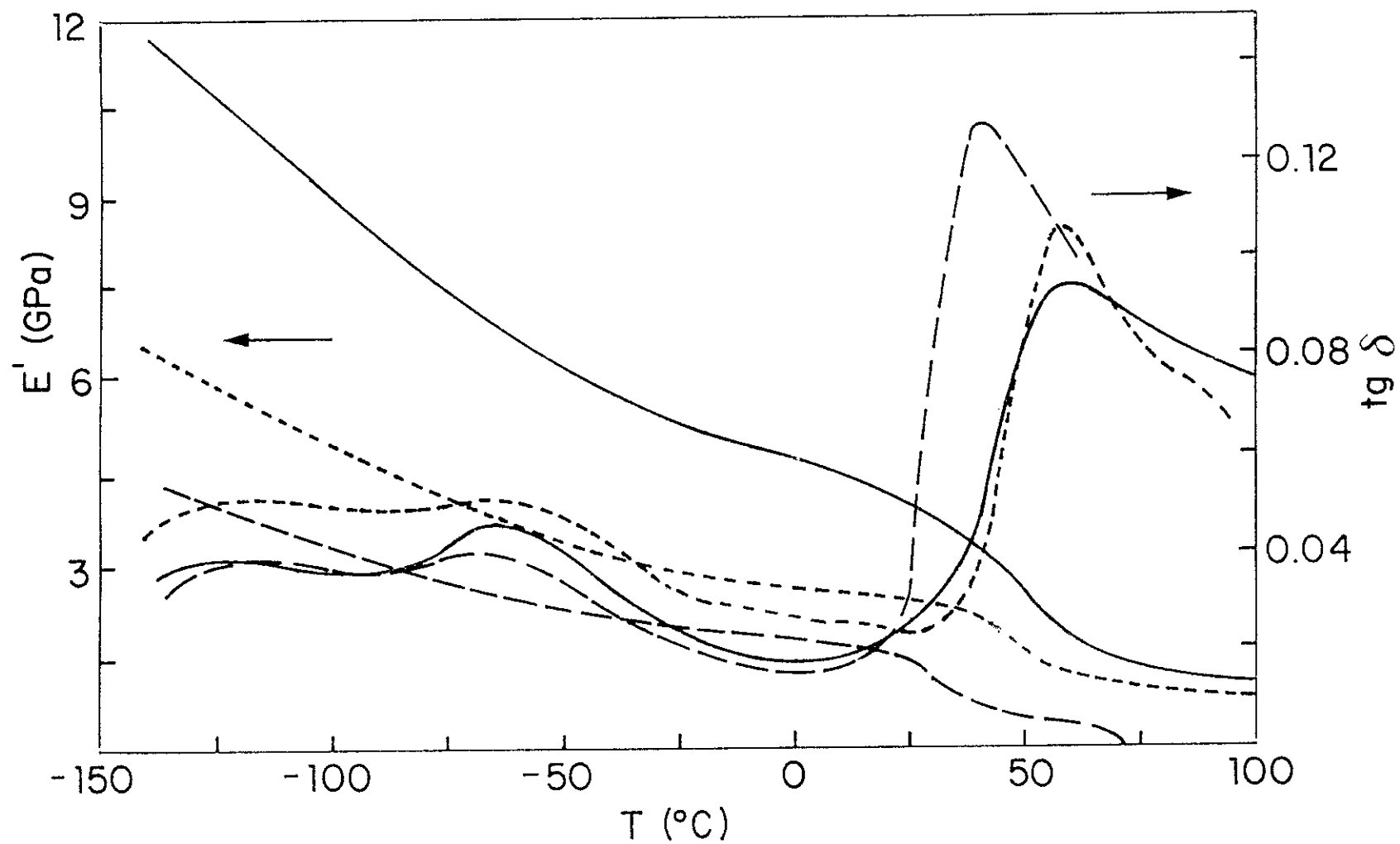


Fig. 4.47. Variación con la temperatura del módulo de almacenamiento (E') y del esfuerzo ($\text{tg } \delta$), a 10 Hz, para dos muestras de P7MB estiradas a 65°C. - - -, $V_e = 10$ cm/min, $\lambda = 7$; —, $V_e = 0.1$ cm/min, $\lambda = 9$. la línea continua es comparativa y corresponde a la muestra sin estirar.

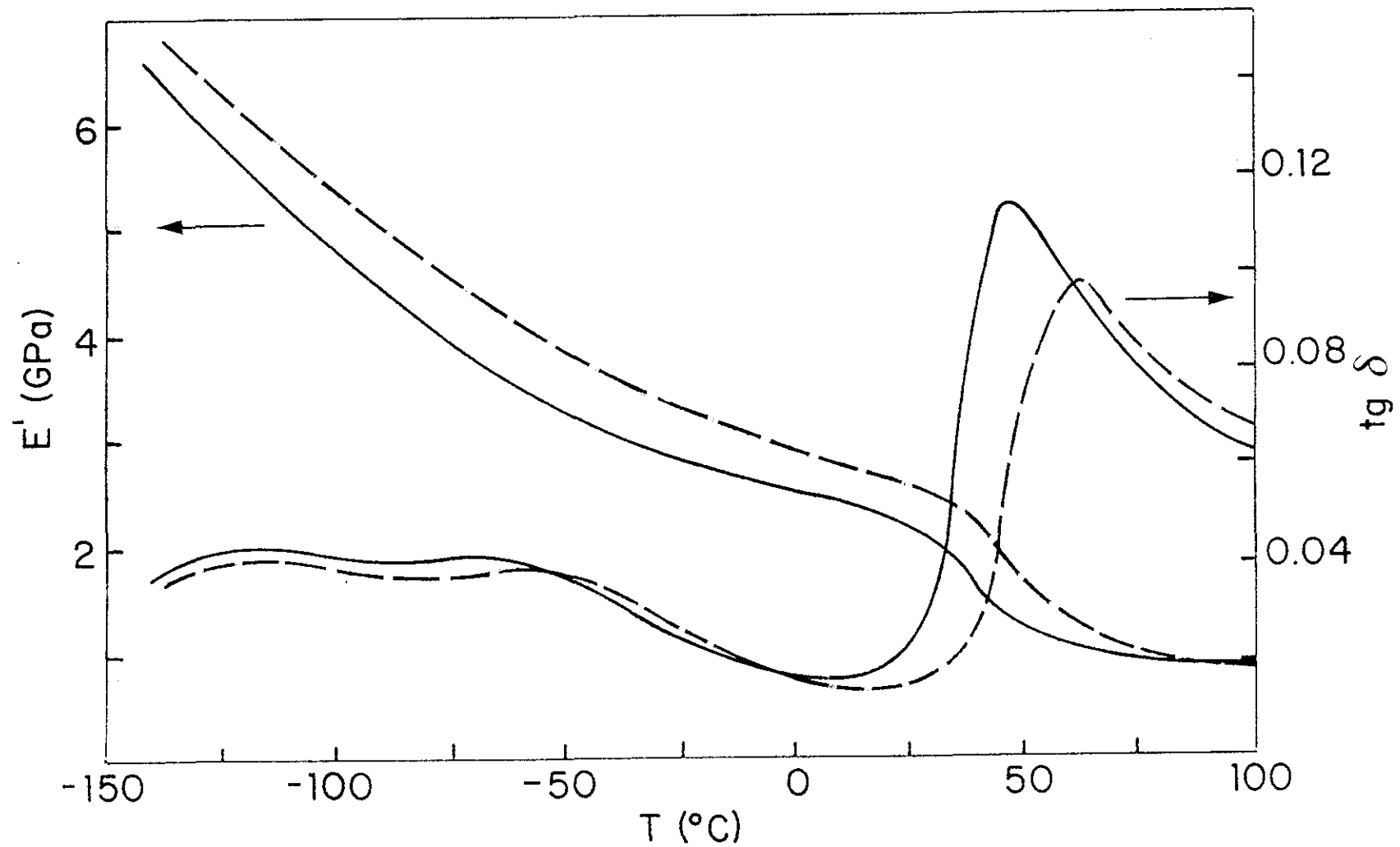


Fig. 4.48. Influencia de la temperatura de estirado sobre el módulo de almacenamiento (E') y el desfase ($\text{tg } \delta$), a 10 Hz, de dos muestras de P7MB estiradas ($V_e = 0.5$ cm/min, $\lambda = 5.5$) a 40 y 65°C (líneas continua y discontinua, respectivamente).

de la muestra original, al mismo tiempo que la intensidad ($\text{tg } \delta_{\text{máx}}$) de dicha relajación disminuye. Por otro lado, la temperatura de la relajación β aumenta y la de la relajación γ disminuye, siendo estos efectos menos pronunciados que para la relajación α . La intensidad de ambas relajaciones β y γ no experimenta variación alguna respecto a la muestra no estirada, mientras que sus respectivas energías de activación muestran un ligero aumento. Así, la Fig. 4.47 muestra los efectos del estirado a 65°C para las relaciones de estirado, $\lambda = 7.0$ y $\lambda = 9.0$, observándose una mayor influencia del proceso de deformación cuanto mayor es la relación de estirado. En principio, podría pensarse que este mayor efecto a $\lambda = 9.0$ se debe a una mayor orientación al estar más estirada la muestra; sin embargo, los datos de birrefringencia (Tabla 4.11) muestran valores similares para ambas relaciones de estirado y por tanto, orientaciones análogas. No obstante, las diferencias observadas (Fig. 4.47), así como el elevado valor del módulo de almacenamiento ($E'_{-136^\circ\text{C}}$, Tabla 4.11) para $\lambda = 9.0$, podría provenir del efecto del templado del P7MB-Q a 65°C ya comentado con anterioridad en la discusión del comportamiento mecánico de este polímero (apartado 4.2.3.1). Este efecto de templado tendría mayor intensidad para la muestra con $\lambda = 9.0$, puesto que la velocidad de estirado es significativamente más baja ($V_e = 0.1$ cm/min) que para la muestra con $\lambda = 7.0$ ($V_e = 10$ cm/min). Por ello, el templado durante un tiempo 100 veces mayor y una mayor relación de estirado, $\lambda = 9.0$, darían lugar a un incremento sensible de la cristalinidad de la muestra analizada, traduciéndose en valores más altos del módulo de almacenamiento (Tabla 4.11), menor intensidad de la relajación α y mayor disminución de la temperatura de la relajación γ (Tabla 4.10).

La influencia del templado en el comportamiento mecanodinámico también se pone de manifiesto al comparar las curvas DMTA de muestras estiradas a 40°C y 65°C, en igualdad de velocidad y relación de estirado (Fig. 4.48). En esta figura se detectan diferencias significativas entre ambas muestras, de tal modo que el estirado a $T_e = 65^\circ\text{C}$ da lugar a un módulo de almacenamiento mayor, y un desplazamiento a temperaturas mayores asociado a una disminución de la intensidad de la relajación α . Puesto que la velocidad y relación de estirado así como la orientación alcanzada son del mismo orden (Tabla 4.11), las diferencias observadas provienen de las distintas temperaturas a las que se sometieron las muestras durante el proceso de estirado. De este modo, los efectos del templado se hacen patentes a $T_e > T_g$, es decir a $T_e = 65^\circ\text{C}$ y 80°C , mientras que a T_e

$\approx 40^{\circ}\text{C}$, temperatura inferior a la T_g del P7MB-Q (44°C) no se dan dichos efectos. Por tanto, en el comportamiento mecanodinámico de las muestras estiradas a $T_e = 65^{\circ}\text{C}$ y 80°C se superponen los efectos de la orientación y de la cristalización por templado.

Por otra parte, la Tabla 4.12 muestra los resultados mecanodinámicos para las tres relajaciones del P7MB-Q estirado a 65°C , detallando las diferentes velocidades de estirado y las correspondientes relaciones de estirado alcanzadas para las distintas muestras analizadas. Así, se observa que a $T_e = 65^{\circ}\text{C}$ no existen variaciones importantes en los resultados obtenidos por efecto de la velocidad de estirado, siendo la relación de estirado la determinante del comportamiento mecanodinámico observado. No obstante, existe la salvedad ya mencionada del efecto de la V_e para la mayor relación de estirado ($\lambda = 9.0$) en la que tiene lugar un templado acusado de la muestra durante el proceso de deformación, tanto por la menor velocidad de estirado como por la mayor λ alcanzada.

Los resultados del análisis mecanodinámico de algunas de las muestras del P7MB-Q estiradas a $T_e = 80^{\circ}\text{C}$ se muestran en la Fig. 4.49, estando recogidos pormenorizadamente en la Tabla 4.10. La relajación α presenta un aumento acusado de la temperatura ($\approx 25^{\circ}\text{C}$) y una disminución de la intensidad, debido a la superposición de los efectos de orientación y templado. La relajación β muestra un leve aumento en el valor de la temperatura y la de la relajación γ experimenta un descenso de 5°C , mientras que sus respectivas intensidades no varían respecto a la muestra original. Ambas relajaciones β y γ muestran un incremento de la energía de activación del proceso, siendo este incremento mayor para la γ . Asimismo, no se observan diferencias apreciables en el comportamiento mecanodinámico de las muestras estiradas a diferentes velocidades (Fig. 4.49), presentando todas ellas un comportamiento similar, esto es, un aumento acusado del módulo de almacenamiento (Tabla 4.11) y un desplazamiento en temperatura y aumento de intensidad de la relajación α .

Por último, el análisis mecanodinámico de las muestras del P7MB-Q deformadas uniaxialmente a distintas temperaturas de estirado (Fig. 4.50) permite establecer comparaciones sobre el efecto de la temperatura del proceso de estirado. Así, las curvas DMTA son similares para las dos temperaturas de estirado superiores (65°C y 80°C), en las que existe un efecto de templado durante el estirado paralelo al de orientación, de

Tabla 4.12

Temperaturas e intensidades (a 10 Hz, en función de $\text{tg } \delta$), y energías de activación para las tres relajaciones del P7MB-Q estiradas a 65°C. Los números entre paréntesis se refieren a valores relativos (máximo/mínimo) de $\text{tg } \delta$.

Condiciones		T (°C)			tg δ (valor rel.)			ΔH (kJ/mol)		
V_e (°C)	λ	α	β	γ	α	β	γ	α	β	γ
0.1	4.0	63	-61	-116	0.11 (8.9)	0.04 (3.2)	0.04 (3.2)	> 400	65	36
0.1	5.0	63	-58	-115	0.11 (9.0)	0.04 (3.3)	0.04 (3.3)	> 400	80	40
0.1	9.0	62	-63	-120	0.09 (5.3)	0.04 (2.4)	0.04 (2.4)	> 400	70	41
0.5	5.5	60	-56	-115	0.09 (6.9)	0.04 (3.1)	0.04 (3.1)	> 400	120	43
1	5.0	60	-63.5	-115	0.11 (8.9)	0.04 (3.2)	0.04 (3.2)	380	70	40
1	5.5	69	-63	-116	0.09 (6.8)	0.04 (3.0)	0.04 (3.0)	> 400	95	36
10	7.0	59	-63	-116	0.10 (-)	0.05 (-)	0.05 (-)	> 400	95	43

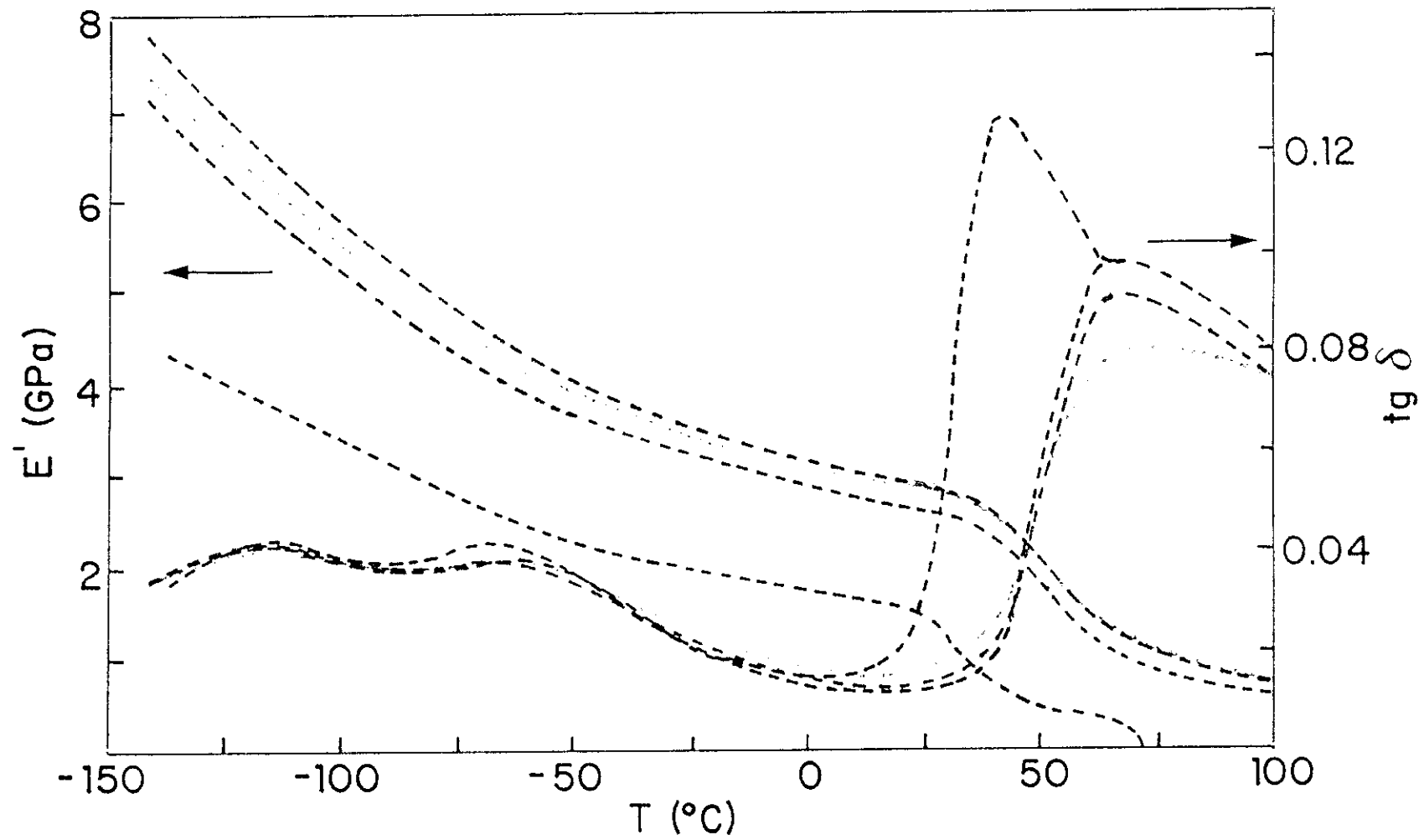


Fig. 4.49. Variación con la temperatura del módulo de almacenamiento (E') y del desfase ($\text{tg } \delta$), a 10 Hz, para muestras de P7MB deformadas a 80°C y $\lambda = 5.5$, con diferentes velocidades de estirado (en cm/min): 1, línea verde; 0.1, naranja; 10, roja. La línea negra corresponde al polímero sin estirar.

modo que ambos efectos se superponen en los resultados mecanodinámicos y originan las diferencias observadas respecto a las demás muestras. En todos los casos, la temperatura de la relajación α aumenta y su intensidad disminuye con respecto a la muestra no estirada (Tabla 4.10). No obstante, ambos efectos son más acusados para las temperaturas de estirado superiores, de tal modo que T_{α} aumenta y $\text{tg } \delta_{\alpha}$ disminuye al aumentar la temperatura de estirado. Aunque estos efectos son mayores y similares para las $T_e = 65^{\circ}\text{C}$ y 80°C respecto a $T_e = 40^{\circ}\text{C}$, también entre las dos primeras existe una ligera diferenciación debido a una mayor cristalización al aumentar la temperatura de templado. En definitiva, el proceso de orientación ($T_e = 40^{\circ}\text{C}$) y de orientación y templado ($T_e = 65^{\circ}\text{C}$ y 80°C) introducen una mayor ordenación en el polímero, restringiendo la posibilidad de movimientos moleculares en la zona de la transición vítrea y dando lugar a un aumento de esta temperatura. A la vez, ambos procesos originan un incremento en el módulo de almacenamiento con respecto a los valores del polímero sin estirar (Tabla 4.11) y una disminución del amortiguamiento mecánico, estando esta disminución intensificada a las temperaturas de 65°C y 80°C por efecto del templado.

Por otra parte, las historias mecánica y térmica no parecen tener un efecto importante sobre las temperatura e intensidad de la relajación β , detectándose tan sólo un pequeño aumento en la temperatura de esta relajación para las muestras estiradas. Con respecto a la relajación γ , no se ha encontrado una influencia importante de las condiciones de estirado sobre su localización, existiendo en todas las muestras estiradas una disminución de $4\text{-}5^{\circ}\text{C}$ en la temperatura de esta relajación y encontrándose la menor T_{γ} para la mayor relación de estirado ($\lambda = 9.0$, $T_e = 65^{\circ}\text{C}$). Además, el valor máximo de $\text{tg } \delta$ en la relajación γ , de por sí muy pequeño, no experimenta cambio alguno con el proceso de deformación. Las energías de activación de ambas relajaciones, β y γ tienen valores más altos para las muestras estiradas. La disminución de T_{γ} y el aumento de la energía de activación para las relajaciones secundarias, cuando la muestra se ha estirado y templado, también se ha encontrado para otros polímeros semicristalinos^{76,82}.

4.3.3.2 Estudio mecanodinámico del poli[*p,p'*-bibenzoato de oxibis(trimetileno)]

El PDTMB-Q presenta también tres relajaciones viscoelásticas, denominadas alfa, beta y gamma (Fig. 4.51) y los datos de temperatura, intensidad y energía de activación

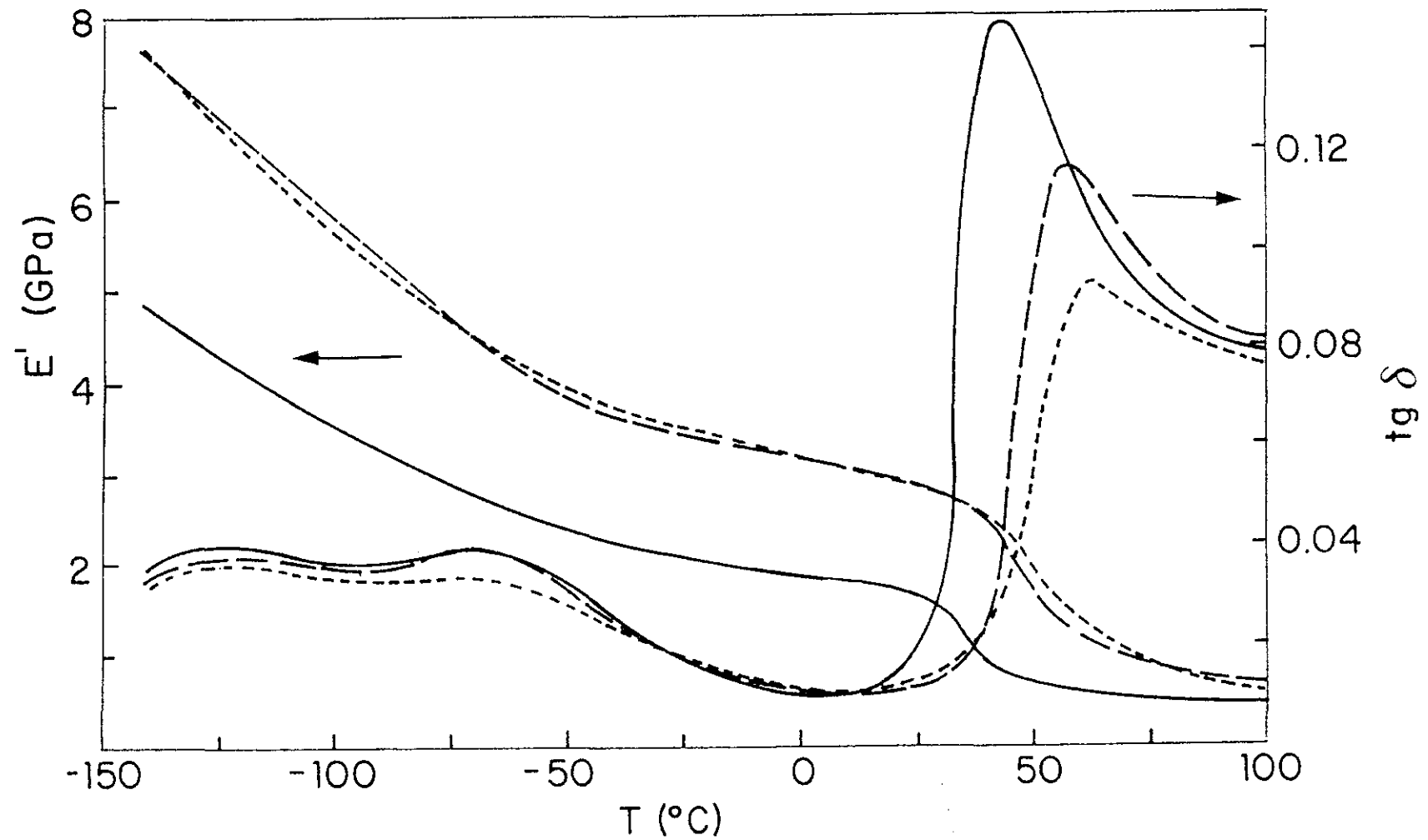


Fig. 4.50. Influencia de la temperatura de estirado sobre el módulo de almacenamiento (E') y el desfase ($\text{tg } \delta$), a 3 Hz, para muestras de P7MB estiradas hasta $\lambda = 5.0$ a $V_e = 1$ cm/min. —, 40°C ; - - - , -65°C y - · - · - , 80°C .

correspondientes a cada relajación se encuentran recogidos en la Tabla 4.13A. La relajación α (30°C, 10 Hz) muestra una intensidad ($\tan \delta$) muy elevada, que junto con su alta energía de activación conduce a considerarla como la transición vítrea del polímero. Además, el PDTMB-Q se encuentra en estado cristal líquido (apartado 4.2.3.2, Fig. 4.21a), al ser la formación de la mesofase un proceso muy rápido (capítulo 2) y, por consiguiente, la relajación α detectada corresponde a la transición vítrea del cristal líquido.

El hecho de que el PDTMB-Q presente una temperatura de transición vítrea próxima a la ambiente es un factor importante a la hora de considerar posibles efectos de templado (capítulo 2). De este modo, el efecto de la historia térmica sobre las relajaciones viscoelásticas del PDTMB-Q se ha estudiado en una muestra del polímero templada a temperatura ambiente (PDTMB-largo t, $t \approx 2$ años). Mediante este proceso de templado, la mesofase del PDTMB-Q se transforma parcialmente en un cristal 3D, alcanzándose un grado de cristalinidad, $\alpha = 11\%$ (apartado 4.2.3.2, Fig. 4.21b). La influencia de esta historia térmica sobre las relajaciones mecanodinámicas se puede observar en la Fig. 4.51 y los resultados se recogen en la Tabla 4.13A y B. El aspecto más destacable concierne a la relajación α , que depende claramente del proceso de templado. Así, esta relajación α es considerablemente más intensa y estrecha, y aparece a temperatura más alta, para la muestra recientemente subenfriada a partir del fundido (PDTMB-Q), la cual exhibe sólo un orden de cristal líquido. La acusada disminución de la intensidad del máximo de pérdidas de la relajación α al pasar de la muestra CL (PDTMB-Q) a la templada (PDTMB-largo t) es debida a la aparición de una fase cristalina y se puede relacionar con los impedimentos que ejercen los cristalitos sobre los movimientos moleculares de las regiones vítreas en la zona de la T_g . Esta disminución de la movilidad molecular se manifiesta en un incremento del módulo (Tabla 4.13B) y una disminución del amortiguamiento (Tabla 4.13A). Además, el templado también disminuye la temperatura de la relajación α , de modo que el PDTMB-largo t presenta una $T_{\alpha} = 22^{\circ}\text{C}$ frente a la $T_{\alpha} \approx 30^{\circ}\text{C}$ mostrada por el PDTMB-Q. Esta disminución de la T_{α} por efecto del templado contrasta con los resultados encontrados en poliésteres convencionales^{76,89} y en otros polibibenzoatos termotrópicos⁹⁰, así como con los resultados calorimétricos. En estos, la temperatura de transición vítrea del PDTMB-largo t resultó ser 18°C (apartado 4.2.3.2, Fig. 4.22b), temperatura inferior pero próxima a la determinada mecanodinámicamente y superior a la del PDTMB-Q (Fig. 4.22a, $T_g = 14^{\circ}\text{C}$), contrariamente a lo encontrado para la T_g de sus

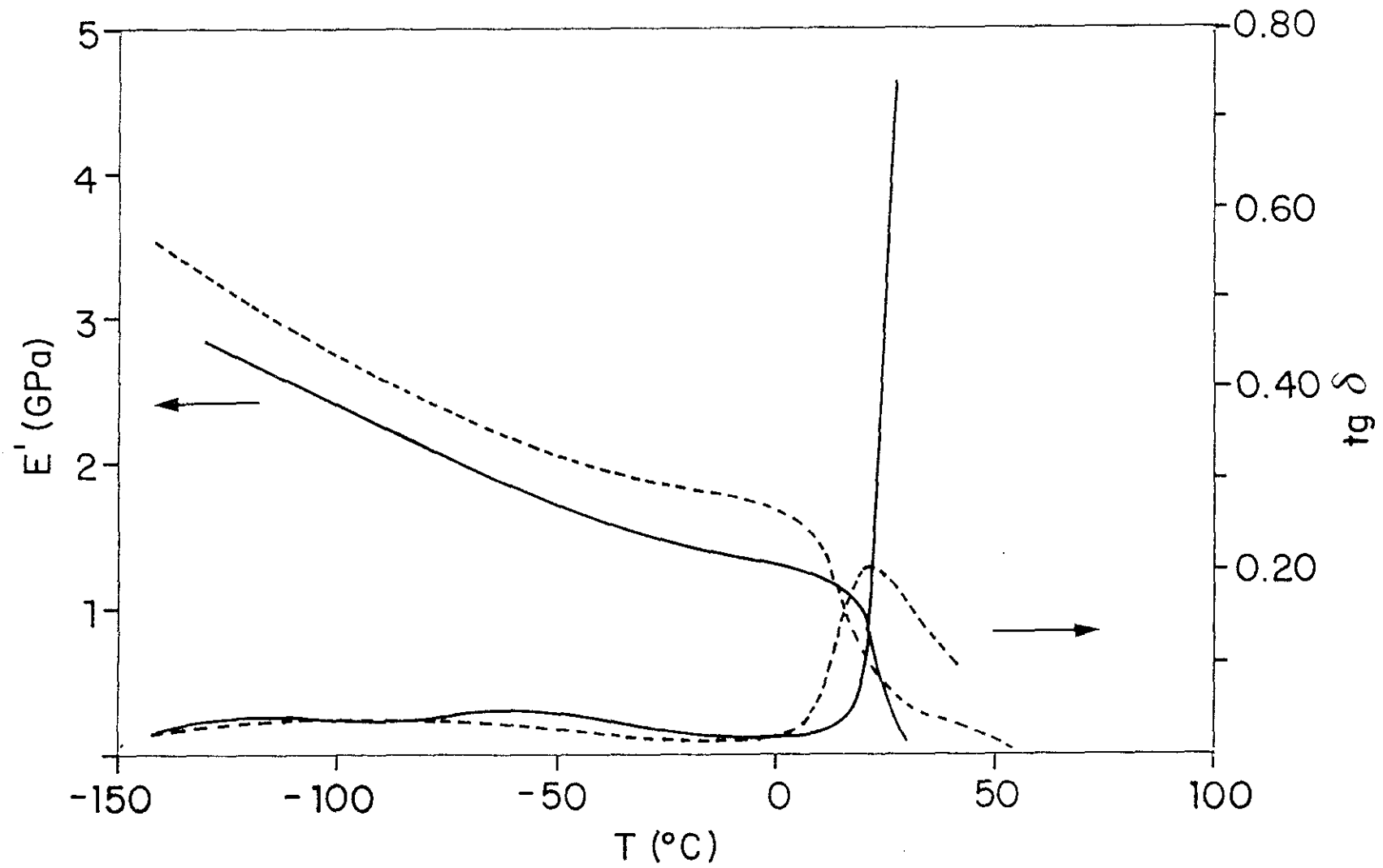


Fig. 4.51. Variación con la temperatura del módulo de almacenamiento (E') y del desfase ($\text{tg } \delta$), a 10 Hz, para el PDTMB con fase de cristal líquido exclusivamente (línea continua) y cristalizado durante largo tiempo (línea discontinua).

Tabla 4.13

(A) Temperaturas e intensidades (a 10 Hz, en función de $\text{tg } \delta$), y energías de activación para las tres relajaciones del PDTMB-Q y PDTMB-largo tiempo. Los números entre paréntesis se refieren a valores relativos (máximo/mínimo) de $\text{tg } \delta$.

Muestra	T (°C)			tg δ (valor rel.)			ΔH (kJ/mol)		
	α	β	γ	α	β	γ	α	β	γ
PDTMB-Q	30	-57.5	-108	0.75 (37.5)	0.05 (2.5)	0.04 (2.0)	380	75	65
PDTMB-largo tiempo	22	-71	-112	0.21 (10.5)	0.04 (2.0)	0.04 (2.0)	370	85	53

(B) Valores del módulo de almacenamiento (E' , 10 Hz) en las temperaturas de las tres relajaciones, en la temperatura del mínimo de E'' y en la zona de bajas temperaturas (-136°C), para el PDTMB-Q Y PDTMB-largo tiempo.

Muestra	E' (GPa)			E' (GPa) (en $E''_{\text{mín}}$)	$E'_{-136^\circ\text{C}}$ (GPa)
	α	β	γ		
PDTMB-Q	0.44	1.9	2.6	1.3	2.9
PDTMB-largo tiempo	0.97	2.4	3.1	1.8	3.4

respectivas relajaciones. Los resultados expuestos sugieren que la fase cristal líquido (PDTMB-Q) produce una relajación α similar a la de los polímeros amorfos, a pesar de la existencia de un orden bidimensional característico de las mesofases esmécticas, que cambia siguiendo la misma tendencia que los polímeros semicristalinos en cuanto a disminución de intensidad y ensanchamiento del máximo; no así respecto al desplazamiento de la temperatura de la relajación. Además, el proceso de templado impuesto a la muestra incrementa el valor del módulo de almacenamiento, el cual siempre muestra una disminución acusada en la vecindad de la transición vítrea (Fig. 4.51). Esta fuerte disminución es menos marcada en la muestra templada debido a la presencia de un orden tridimensional.

La relajación β de los poliésteres, considerada como un mecanismo complejo ya discutido en el apartado anterior, presenta variaciones en temperatura, intensidad y energía de activación por efecto de la estructura de fase derivada de la historia térmica en las muestras del PDTMB (Tabla 4.13A). Así, la localización de la relajación β se desplaza a temperaturas menores por efecto del templado (muestra PDTMB-largo t), a la vez que disminuye ligeramente su intensidad y aumenta la energía de activación del proceso. Esta disminución de la intensidad de la relajación β , así como el aumento de la ΔH_β , por efecto de la cristalinidad en el PDTMB-largo t, se puede explicar considerando que los movimientos de la cadena principal en los que están implicados los enlaces éster se encuentran impedidos en las zonas cristalinas debido a la disposición planar de los anillos bencénicos⁹¹. Además, este incremento de la energía de activación de la relajación β cuando se temple la muestra, también se ha encontrado en polímeros semicristalinos^{76,82}.

Finalmente, la relajación γ experimenta una disminución de la temperatura del máximo y de la energía de activación del proceso, por efecto del templado (Tabla 4.13A), mientras que su intensidad permanece invariable. Los resultados comentados para las relajaciones β y γ del PDTMB difieren de los encontrados en el estudio del poli(*p,p'*-bibenzoato de trietilenglicol)⁹⁰, poliéster termotrópico en el que las diferentes historias térmicas no tienen prácticamente efecto sobre las relajaciones β y γ .

La influencia del grupo éter central en el PDTMB sobre el comportamiento

mecanodinámico requiere la comparación de la muestra templada PDTMB-largo t ($\alpha = 11\%$) con el P7MB-Q ($\alpha = 17\%$), con objeto de minimizar los efectos de cristalinidad que derivarían de comparar las dos muestras Q de los polímeros. El efecto del átomo de oxígeno sobre las relajaciones viscoelásticas se refleja en la Fig. 4.52, que representa la superposición de las curvas DMTA obtenidas para el PDTMB-largo t (Tabla 4.13A) y para el P7MB-Q (Tabla 4.10). En esta figura y en los datos de las Tablas citadas, se observa que la relajación α del PDTMB, asignada a la transición vítrea del poliéster, presenta una temperatura 21°C mas baja que en el caso del P7MB, así como una mayor intensidad y una menor anchura del pico de $\text{tg } \delta$ correspondiente a la relajación. Esta diferencia entre las relajaciones α del PDTMB y P7MB se puede atribuir a un incremento de la flexibilidad de la cadena en el PDTMB, debido a la sustitución de un grupo metileno por un átomo de oxígeno en el espaciador de este polímero. Asimismo, esta mayor flexibilidad en el PDTMB se refleja en valores menores del módulo de almacenamiento (Tabla 4.13B) con respecto a los obtenidos para el P7MB (Tabla 4.11). Sin embargo, no hay que olvidar que las cristalinidades de ambas muestras son diferentes.

Por otra parte, en el PDTMB-largo t la temperatura de la relajación β disminuye y la energía de activación aumenta ligeramente respecto al P7MB-Q. Estos resultados permiten intuir la posibilidad de diferentes impedimentos estéricos en los movimientos de los grupos carboxilo y fenilo, dependiendo del tipo de espaciador y pareciendo más impedidos por efecto del oxígeno, que da lugar a un ligero incremento de la energía de activación de la relajación β . El efecto del átomo de oxígeno resulta más patente en la relajación γ , la cual presenta un aumento apreciable de la energía de activación en el PDTMB-largo t, aunque la temperatura e intensidad ($\text{tg } \delta_{\text{máx}}$) de esta relajación son similares a las del P7MB-Q. Aunque el aumento de la energía de activación no tiene una explicación inmediata por las variaciones de flexibilidad molecular producidas por el cambio grupo metileno/oxígeno, sí resulta evidente y ya se ha confirmado con otros polibibenzoatos con espaciadores oxietilénicos^{67,90}, que el movimiento molecular responsable de la relajación γ sigue existiendo aunque se introduzca oxígeno en la cadena polimetilénica.

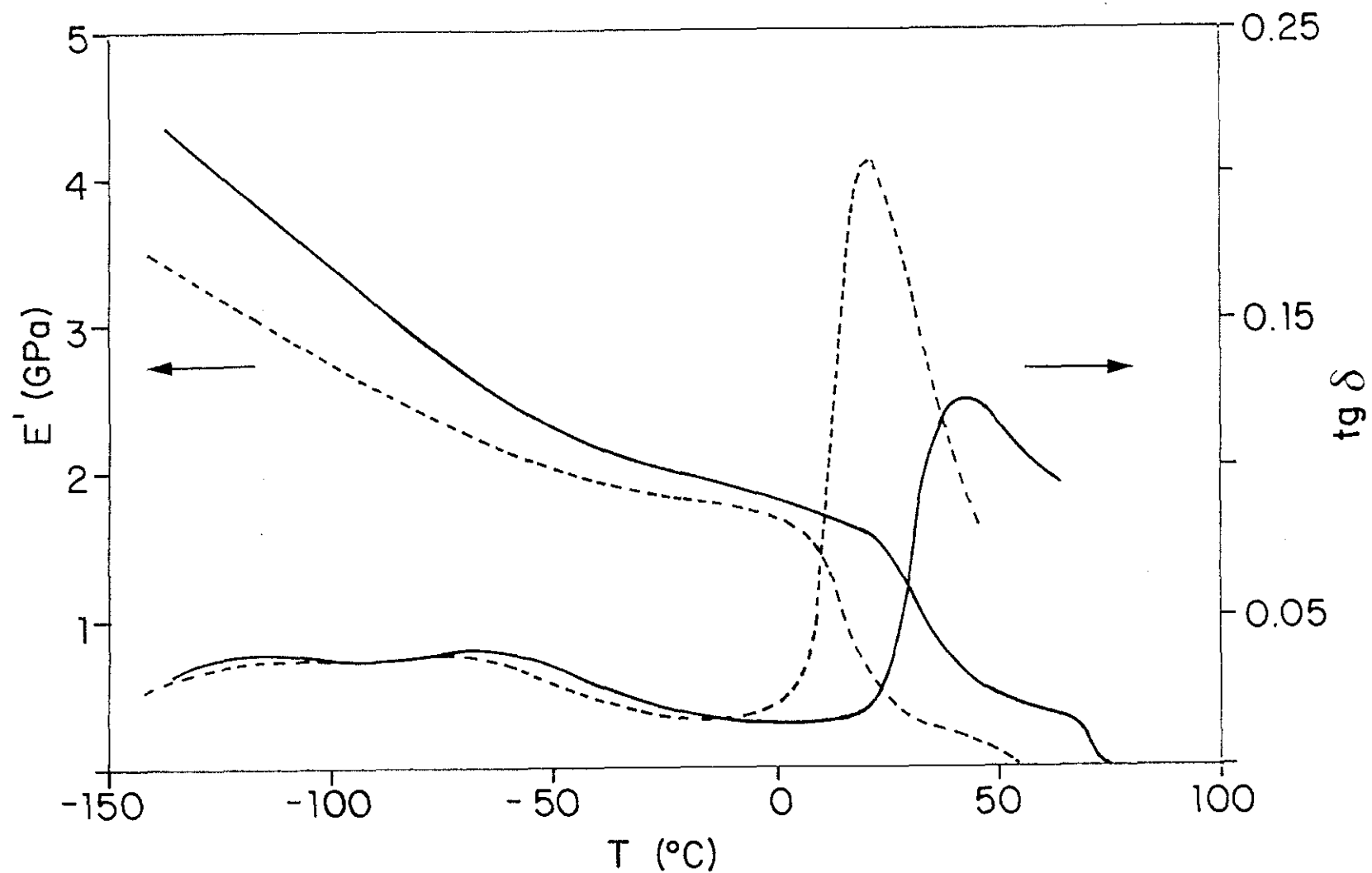


Fig. 4.52. Variación con la temperatura del módulo de almacenamiento (E') y del desfase ($\text{tg } \delta$), a 10 Hz, para muestras de los dos polibenzoatos con grados de cristalinidad parecidos. Las líneas continua y discontinua corresponden al P7MB y PDTMB, respectivamente.

4

REFERENCIAS

- 1.- S.E. Bedford, *Doctoral Thesis*, Cambridge (1991).
- 2.- S.L. Kwolek, *DuPont: B.P.*, 1.198.081 (1966).
- 3.- S.L. Kwolek, *DuPont: B.P.*, 1.283.064 (1968).
- 4.- P.W. Morgan, *Macromolecules*, **10**, 1381 (1977).
- 5.- S.L. Kwolek, P.W. Morgan, J.R. Schaefgen, L.W. Gubrich, *Macromolecules*, **10**, 1390 (1977).
- 6.- J.I. Bair, P.W. Morgan and F.L. Killian, *Macromolecules*, **10**, 1396 (1977).
- 7.- M. Panar, L.F. Beste, *Macromolecules*, **10**, 1401 (1977).
- 8.- J. Economy, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A21**, 1705 (1984).
- 9.- *Plast. World*, **42**, 71 (1984).
- 10.- A.S. Wood, *Mod. Plast. Ind.*, **15**, 66 (1985).
- 11.- *Packaging*, **57**, 23 (1986).
- 12.- P. Maplaston, *Mod. Plast. Int.*, **17**, 46 (1987).
- 13.- *Jap. Plast. Age.*, **24**, 20 (1986).
- 14.- *Plast. Engng*, **3**, 2, (1986)
- 15.- A.A. Collyer, D.W. Clegg, *High Perform. Plast.*, **4**, 1 (1986).
- 16.- H.F. Kuhfuss, W.J. Jackson, *Eastman Kodak Co.: B.P.*, 1.435.021 (1972).
- 17.- W.J. Jackson, H.F. Kuhfuss, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **14**, 2043 (1976).
- 18.- W.J. Jackson, H.F. Kuhfuss, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 1685 (1980).
- 19.- W.J. Jackson, *British Polym. J.*, **12**, 154 (1980).
- 20.- W.J. Jackson, *Macromolecules*, **16**, 1027 (1983).
- 21.- G.W. Calundann, M. Jaffe, in *"Proceedings of the Robert A. Welch Conference on Chemical Research: XXVI, Synthetic Polymers"* (1982).
- 22.- H.H. Yang, *"Aromatic High Strength Fibers"*, Wiley Interscience, (1989).
- 23.- C. Noel, P. Navard, *Prog. Polym. Sci.*, **16**, 55 (1988).
- 24.- G.W. Calundann, in *"High Performance Polymer: Their Origins and Development"*, R. B. Seymour and Kirshenbaum eds, (1986).
- 25.- W.W. Adams, R.K. Eby, *Mater. Res. Soc. Bulletin*, **Nov. 16**, 22 (1987).
- 26.- M.G. Dobb, J.E. McIntyre, *Adv. Polym. Sci.*, **60/61**, 61 (1984).
- 27.- L.E. Nielsen, *"Mechanical Properties of Polymers and Composites"*, Marcel Dekker, Inc., New York (1974).
- 28.- "ASTM Standards" , *American Society for Testing and Materials*.
- 29.- I.M. Ward, *"Mechanical Properties of Solid Polymers" 2nd Ed.*, J. Wiley & Sons,

- (1985).
- 30.- R.J. Young *"Introduction to Polymers"*, Chapman and Hall, London (1981).
 - 31.- I. Marshall, A.B. Thompson, *Proc. Royal Soc.*, **A221**, 541 (1954).
 - 32.- P.I. Vincent, *Polymer*, **1**, 7 (1960).
 - 33.- M.C. Boyce, E.L. Montagut, A.S. Argon, *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 1073 (1992).
 - 34.- R.A. Duckett, in *"Structure and Properties of Oriented Polymers"*, Chapter 11, Ed. I.M. Ward, Appl. Sci. Pub. Ltd., London (1975).
 - 35.- R. Benavente, J.M. Pereña, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 913 (1987).
 - 36.- L. Holliday, in *"Structure and Properties of Oriented Polymers"*, Chapter 7. Ed. by I.M. Ward, Appl. Sci. Pub. Ltd., London (1975).
 - 37.- P.I. Vincent, *Proc. Roy. Soc.*, **A282**, 113 (1964).
 - 38.- J. Hermans, *"Contribution to the Physics of Cellulose Fibers"*, Elsevier, Amsterdam (1946).
 - 39.- W. Kuhn, F. Grün, *Kolloid-Z*, **101**, 248 (1942).
 - 40.- R.J. Roe, W.R. Krigbaum, *J. Appl. Phys.*, **35**, 2215 (1964).
 - 41.- J.H. Nobbs, D.I. Bower, *Polymer*, **19**, 1100 (1978).
 - 42.- J.M. Pereña, R.A. Duckett, I.M. Ward, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 1381 (1980).
 - 43.- R. Benavente, J.M. Pereña, *Rev. Plast. Mod.*, **357**, 331 (1986).
 - 44.- V. Lorenzo, J.M. Pereña, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 1467 (1990).
 - 45.- G.W. Adams, R.J. Farris, *J. Polym. Sci. Polym., Phys. Ed.*, **26**, 433 (1988).
 - 46.- J.J. Joseph, J.L. Kardos, L.E. Nielsen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 1151 (1968).
 - 47.- L.E. Nielsen, F.D. Stockton, *J. Polym. Sci.*, **A1**, 1995 (1963).
 - 48.- A.V. Tobolsky, *J. Chem. Phys.*, **37**, 1139 (1962).
 - 49.- R. Benavente, J.M. Pereña, M. Hernández-Vaquero, J.G. Fatou, *An. Fis.*, **B84**, 95 (1988).
 - 50.- A.M. Voice, D.I. Bower, I.M. Ward, *Polymer*, **34**, 1154 (1993).
 - 51.- J.M. Pereña, *Rev. Plást. Mod.*, **350**, 167 (1985).
 - 52.- R.F. Boyer, *J. Polym. Sci.*, **C14**, i (1966).
 - 53.- J. Lindberg, P. Tormala, *Pure Appl. Chem.*, **54**, 627 (1982).
 - 54.- D.J. Plazek, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **20**, 1533 (1982).
 - 55.- S. Glasstone, K.J. Laidler, H. Eyring, *The Theory of Rate Processes*, Mc Graw-Hill, New York (1941).
 - 56.- M.L. Williams, R.F. Landel, J.D. Ferry, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 3701 (1955).

- 57.- R.E. Wetton, in *"Developments in Polymer Characterisation"*, Chapter 5, Edited by J.V. Dawkins, Elsevier Applied Science, London (1986).
- 58.- N.G. Mc Crum, B.E. Read, G. Williams, *"Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids"*, Wiley, London (1967).
- 59.- P.Gradin, P.G. Howgate, R. Seldén, R.A. Brown, in *"Comprehensive Polymer Science"*, Vol. 2, Chapter 16, Pergamon Press, Oxford (1989).
- 60.- R. Benavente, E. Pérez, J.M. Pereña, *Rev. Plást. Mod.*, **426**, 775 (1991).
- 61.- T. Murayama, *"Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Material"*, Elsevier, Amsterdam (1978).
- 62.- J.M.G. Cowie, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B18**, 569 (1980).
- 63.- V.S. Papkov, Y.P. Kvachev, *Progr. Colloid Polym. Sci.*, **80**, 221 (1989).
- 64.- J.M. Pereña, M.M. Marugán, A. Bello, E. Pérez, *J. Non-Cryst. Solids*, **131-133**, 891 (1991).
- 65.- H.A. Schneider, W. Stocker, M. Korn, H.R. Kricheldorf, V. Percec, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **196**, 57 (1991).
- 66.- M.H. Litt, W. Whang, K. Yen, X. Qian, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **31**, 183 (1993).
- 67.- R. Benavente, J.M. Pereña, E. Pérez, A. Bello, *Polymer*, **34**, 2344 (1993).
- 68.- H.K. Yip, H.L. Williams, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 1217 (1976).
- 69.- C.D. Armeniades, E. Baer, *J. Polym. Sci. A2*, **9**, 1345 (1971).
- 70.- W.D. Cook, O. Delatycki, *Eur. Polym. J.*, **14**, 369 (1978).
- 71.- N. Matsumoto, J. Kumanotani, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **19**, 689 (1981).
- 72.- S. Fakirov, *Angew. Makromol. Chem.*, **102**, 117 (1982).
- 73.- K.H. Illers, H. Breuer, *J. Colloid Sci.*, **18**, 1 (1963).
- 74.- C. Chung, J.A. Sauer, *J. Polym. Sci. A2*, **9**, 1097 (1971).
- 75.- G. Farrow, J. Mc Intosh, I.M. Ward, *Makromol Chem.*, **38**, 147 (1960).
- 76.- C.C. González, J.M. Pereña, A. Bello, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **26**, 1397 (1988).
- 77.- R. Benavente, J.M. Pereña, *Makromol Chem.*, **189**, 1207 (1988).
- 78.- A.H. Willbourn, *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 717 (1958).
- 79.- T.F. Schatzki, *J. Polym. Sci.*, **57**, 496 (1962).
- 80.- R.F. Boyer, *Rubber Chem. Technol.*, **36**, 1303 (1963).
- 81.- J.M. Pereña, J.M.G. Fatou, *An. Fís.*, **70**, 348 (1974).

- 82.- J.M. Pereña, R. Benavente, J.M.G. Fatou, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 687 (1982).
- 83.- R. Benavente, J.M. Pereña, A. Bello, E. Pérez, C. Aguilar, M.C. Martínez, *J. Mater. Sci.*, **25**, 4162 (1990).
- 84.- R. Benavente, J.M. Pereña, A. Bello, E. Pérez, C. Aguilar, M.C. Martínez, *Br. Polym. J.*, **23**, 95 (1990).
- 85.- J.M. Pereña, C. Marco, *Makromol Chem.*, **181**, 1525 (1980).
- 86.- Y. Koyama, M. Ito, A. Gokan, K. Tanaka, *Polym. Prepr.*, **20**, 524 (1979).
- 87.- P. Saavedra, *Tesis Doctoral*, Universidad Complutense de Madrid (1988).
- 88.- J.M. Pereña, J.M.G. Fatou, *An. Fis.*, **73**, 267 (1977).
- 89.- J.H. Dumbleton, T. Murayama, *Kolloid Z-Z Polymer*, **220**, 41 (1967).
- 90.- R. Benavente, J.M. Pereña, E. Pérez, A. Bello, V. Lorenzo, *Polymer*, aceptada.
- 91.- R. Benavente, *Tesis Doctoral*, Universidad Complutense de Madrid (1985).

CONCLUSIONES

1.- Los oxetanos, en presencia del glicol correspondiente y de ácidos protónicos dan lugar a dímeros hidroxiterminados. Estos compuestos son primordiales para la síntesis de los polibibenzoatos estudiados, permitiendo analizar el efecto del grupo éter en el espaciador sobre la formación de mesofases y sus propiedades.

2.- Los polibibenzoatos con espaciadores lineales, tanto el poli(*p,p'*-bibenzoato de heptametileno), **P7MB**, como el poli[*p,p'*-bibenzoato de oxibis(trimetileno)], **PDTMB**, presentan un comportamiento termotrópico. Por el contrario, las ramificaciones en el espaciador de otros polibibenzoatos, PDMTMB, PDETMB, PDMDTMB y PEMDTMB, inhiben la formación de fases de cristal líquido. La influencia de los sustituyentes en el espaciador se aprecia también en una ampliación del intervalo de solubilidad, aunque las variaciones de la estructura del espaciador no afectan sensiblemente el valor del parámetro de solubilidad de los diferentes poliésteres.

3.- Los polibibenzoatos termotrópicos, P7MB y PDTMB, muestran capacidad no solo para formar mesofases, sino también estructuras cristalinas. La transformación mesofase-

cristal en el P7MB es rápida e irreversible. Sin embargo, la diferencia estructural introducida por el grupo éter en el PDTMB es suficiente para disminuir la velocidad de formación de la fase cristalina, de tal modo que en la escala de tiempos del calorímetro exclusivamente se detecta la mesofase. No obstante, la mesofase del PDTMB es también capaz de experimentar la transformación a un orden tridimensional a tiempos muy largos, permitiendo establecer una diferencia fundamental entre el comportamiento térmico de ambos polímeros: el P7MB es un poliéster monotrópico, mientras que el PDTMB es enantiotrópico.

4.- Los parámetros termodinámicos de la de fase cristal líquido del PDTMB son semejantes a los de la del P7MB. Sin embargo, la influencia del átomo de oxígeno se pone de manifiesto en una disminución considerable de la temperatura de transición vítrea en el PDTMB.

5.- Los difractogramas de RX de la mesofase del P7MB y PDTMB son similares y permiten identificar ambas como esmécticas tipo S_A con una característica peculiar: los grupos bibenzoato están inclinados 30° respecto al eje molecular de la cadena, aunque las cadenas polímeras son ortogonales al plano de la capa esméctica. Por otra parte, los estudios con radiación de sincrotrón indican que en ambos polímeros se obtiene una difracción cristalina muy próxima pero diferente a la del espaciado de la capa esméctica, lo que ha permitido analizar las transiciones de fase mediante esta técnica.

6.- El estudio de la cinética de la cristalización isoterma del P7MB conduce a diferentes valores del exponente n de Avrami para la transformación al cristal líquido y al cristal tridimensional, teniendo lugar por nucleación homogénea y crecimiento lineal bidimensional ($n = 3$) y tridimensional ($n = 4$) respectivamente. Además, la formación del cristal es menos sensible a la temperatura que el desarrollo de la mesofase, caracterizándose esta última por una velocidad de transformación muy alta a subenfriamientos pequeños. Por otro lado, el comportamiento cinético de la cristalización del P7MB desde la mesofase es semejante al de la cristalización desde el fundido isótropo en polímeros convencionales. El coeficiente de temperatura, más pequeño para la formación de la mesofase que para la cristalización, indica que la energía libre interfacial de los dominios de la mesofase es mucho menor que la de los núcleos cristalinos.

7.- El comportamiento cinético del PDTMB para la transformación desde el fundido a la mesofase esméctica es similar al del P7MB. No obstante, su coeficiente de temperatura y sus energías libres interfaciales presentan valores más bajos, lo que se refleja en mayores velocidades de transformación para los mismos subenfriamientos.

8.- La deformación uniaxial del P7MB tiene lugar a través de cuello, siendo la formación de éste más acusada para las mayores velocidades y menores temperaturas de estirado. Los procesos de estirado a temperaturas superiores a la T_g están influidos por el incremento de la cristalinidad del polímero debido a efectos de templado a esas temperaturas de estirado. Tanto el módulo de Young como el esfuerzo en el punto de flujo del P7MB disminuyen cuando aumenta la temperatura o disminuye la velocidad de estirado. La disminución del módulo es muy acusada cuando se estira a temperaturas próximas a la T_g del polímero.

9.- El comportamiento mecánico del PDTMB en fase de cristal líquido resultó ser intermedio entre el de los polímeros amorfos y el de los semicristalinos: a temperaturas de estirado incluso algo mayores que la T_g el proceso de deformación tiene lugar con formación de cuello, y al aumentar la temperatura y disminuir simultáneamente la velocidad de estirado se obtiene un comportamiento casi elastómero, presentando módulos bastante bajos y soportando elevadas deformaciones. La presencia de una componente cristalina en el PDTMB origina un comportamiento esfuerzo-deformación diferente, mostrando aumentos en el módulo, esfuerzo en el punto de fluencia y esfuerzo a rotura con respecto al cristal líquido puro. Por otra parte, de la comparación de los diagramas esfuerzo-deformación del PDTMB y P7MB con cristalinidades semejantes se deducen comportamientos mecánicos similares.

10.- Los poliésteres P7MB y PDTMB presentan tres relajaciones mecanodinámicas. La relajación α aparece en el PDTMB a menor temperatura y con mayor intensidad. Las relajaciones β y γ son similares, tanto en localización como en intensidad, para ambos polímeros. La presencia e intensidad de la relajación γ en estos polímeros indica que el tipo de movimiento que la produce ocurre también cuando un grupo metileno se sustituye por un átomo de oxígeno. El efecto de la orientación sobre el comportamiento viscoelástico del P7MB se manifiesta principalmente en la intensidad y posición de la relajación α , así

como en los valores del módulo de almacenamiento, que muestran un incremento muy pronunciado al aumentar la temperatura del estirado. Este último efecto se debe a la acción conjunta de los procesos de orientación y templado a temperaturas altas. Resultados semejantes respecto al desplazamiento de la relajación α e incremento del módulo de almacenamiento se han obtenido por efecto de la cristalinidad en el PDTMB.